ÜBER DIE ISOMERIE DER UNGESÄTTIGTEN FETTSÄUREN DES RÜBÖLS

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Werner Roth
aus Berlin

Hamburg 1961

ÜBER DIE ISOMERIE DER UNGESÄTTIGTEN FETTSÄUREN DES RÜBÖLS

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Werner Roth
aus Berlin

Hamburg 1961

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg
auf Antrag von Professor Dr. Ernst Jantzen

Hamburg, den 8. November 1961

Professor Dr. C. Kosswig
Dekan

Diese Dissertation wurde während der Jahre 1957 bis 1960 in der Abteilung für Angewandte Chemie des Chemischen Staatsinstituts der Universität Hamburg ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ernst Jantzen, danke ich sehr herzlich für das interessante Thema und für zahlreiche wertvolle Anregungen.

I N H A L T S Ü B E R S I C H T

Einleitung 9

Zur Untersuchungsmethodik 11

I. Trennung von Fettsäuren nach dem Sättigungsgrad 11

II. Trennung cis-trans-isomerer ungesättigter Fettsäuren 15

III. Hydroxylierung ungesättigter Fettsäuren 16

1. Reaktion mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung . . . 16
2. Reaktion mit organischen Peroxysäuren 17
   a. Methode von Swern 17
   b. Methode von Emmons 18
3. Hydroxylierung über Epoxydation 18

IV. Oxydative Spaltung ungesättigter Fettsäuren 20

1. Kritik bekannter Verfahren 20
2. Oxydative Spaltung mit Perjodat-Permanganat-Reagens . . 22

Untersuchung der ungesättigten Hexadekasäuren des Rüböls 27

I. Einfach-ungesättigte Hexadeka-Säuren 29

1. Trennung der Hexadecenester in die Stereoisomeren . . . 29
2. Konstitution der cis-Hexadecenester 30
   a. Spaltung nach v. Rudloff 30
   b. Qualitative Untersuchung der Spaltprodukte 31
   c. Quantitative Bestimmung der Spaltprodukte 32
      Destillation der Dimethylester der Spalt-Dicarbonsäuren 32
      Destillation der Methylester der Spalt-Monocarbonsäuren 33
   d. Auswertung der Destillationsergebnisse 34
3. Konstitution der trans-Hexadecenester 35

II. Mehrfach-ungesättigte Hexadeka-Säuren 37

1. Trennung der Polyenester nach dem Sättigungsgrad 37
2. Konstitution der Hexadekadienester 37
3. Konstitution der Hexadekatrienester 38

Untersuchung der Rüböl-Fettsäuren $C_6 \cdots C_{15}$ und C_{17} 42

I. Gesättigte Fettsäuren 47

II. Ungesättigte Fettsäuren 52

1. Allgemeines zur säulenchromatographischen Trennung von Monoen-Quecksilberaddukten 52
2. Spezielle Ergebnisse 53

III. Über Dicarbonsäuren 59

Zusammenstellung der im Rüböl bisher gefundenen Fettsäuren 61

Diskussion der Ergebnisse 64

I. Stellungen der Doppelbindung in den Monoenen 64

1. Aufbau und Abbau der Ketten nach dem Fettsäure-Zyklus . . 65
2. Dehydrierung in $\Delta 9$-Stellung 66
3. Bildung der $\Delta 3$-Doppelbindung 66

II. Stellungen der Doppelbindungen in den mehrfach-ungesättigten Fettsäuren 67

III. Ungeradzahlige Fettsäuren 68

Untersuchung eines Rüböls auf niedermolekulare Fettsäuren 69

Experimentelle Einzelheiten 72

I. Stufenweise oxydative Spaltung von Oktadecen-Verbindungen . . 72

1. Darstellung hochkonzentrierten Wasserstoffperoxyds . . . 72
2. Hydroxylierung über Hydroxy-formoxylierung 72
3. Glykolspaltung und Oxydation der Spalt-Aldehyde 73

II. Epoxydation ungesättigter Oktadeka-Ester 74

1. Darstellung der Peroxybenzoesäure 74
2. Epoxydation von Ölsäure- und Elaidinsäure-methylester . . 75
3. Epoxydation von α-Linolsäure-methylester 75

III. Aufarbeitung eines Rüböls zu den Methylestern der niedermolekularen Fettsäuren 76

IV. Trennung der Hexadecenester in die Stereoisomeren 78

V. Umwandlung mehrfach-ungesättigter Hexadeka-Ester in Hexadekapolyenyl-methyl-äther 80

VI. Quecksilberaddukt des Crotonsäure-methylesters 80

VII. Darstellung von α-Linolsäure-methylester 81

VIII. Darstellung von α-Linolensäure-methylester 81

IX. Qualitative und quantitative Bestimmung von Mono- und Dicarbonsäuren durch chromatographische Verfahren 82

X. Über die Trennung von Mono- und Dicarbonsäureestern durch Chromatographie an Kieselgel 83

XI. Bestimmung der Jodzahl nach Savary 83

XII. Bestimmung der Hydroxylzahl nach Siggia 84

XIII. Verteilung ungesättigter Fettsäureester zwischen einem Kohlenwasserstoff und wäßrigem Methanol 85

1. Hexadecen-(9)-säure-methylester 85
2. α-Linolensäure-methylester 86

XIV. Über die Trennung von Mono- und Dicarbonsäureestern durch Gegenstromverteilung 86

Mathematischer Anhang

Ableitung einer Gleichung zum Errechnen der für die Addukt-Trennung cis-trans-isomerer ungesättigter Ester einzusetzenden Quecksilber(II)-acetat-Menge 87

Zusammenfassung 89

Schrifttumsverzeichnis 91

E I N L E I T U N G

Die vorliegende Untersuchung hatte ursprünglich allein die Konstitutionsermittlung der ungesättigten Hexadeka-Fettsäuren des Rüböls zum Ziel; hierfür stand aus meiner früheren Arbeit (1) eine Reihe von Fraktionen zur Verfügung, in denen diese Säuren in Form der Methylester gesammelt waren. Als sich bei dieser Untersuchung und in einer parallel laufenden Arbeit von Fintelmann (2) über die homologen Eikosa- und Dokosasäuren Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Lage der Doppelbindungen zeigten, erschien es wünschenswert, zu prüfen, ob die gefundenen oder ähnliche Regeln auch für andere Kettenlängen gelten. Wenn sich diese Annahme bestätigte, durfte man auf Erkenntnisse von allgemeinerer, über den speziellen Fall des Rüböls hinausgehender Bedeutung hoffen. Deshalb wurde die Untersuchung später auf die niederen Homologen und die Heptadekasäuren ausgedehnt; dafür geeignete Fraktionen waren bei der Isolierung der Hexadecensäuren in ausreichender Menge angefallen. Beiläufig wurden dann auch die begleitenden gesättigten Anteile identifiziert.

Zur Feststellung der Konstitution ungesättigter Fettsäuren ist die oxydative Spaltung der Doppelbindung bzw. der Doppelbindungen ein fast unentbehrliches Mittel. Klare Aussagen sind hiervon aber nur dann zu erwarten, wenn einerseits das gewählte Verfahren eindeutig und praktisch quantitativ verläuft und wenn andererseits die zu untersuchenden Substanzen einheitlich sind hinsichtlich der Kohlenstoffzahl und des Sättigungsgrades.

Die Einheitlichkeit der Kohlenstoffzahl ist durch die sehr vervollkommnete Destillationstechnik ohne Schwierigkeit erzielbar. Für die Trennung nach dem Sättigungsgrad und die anschließende Bestimmung der Konstitution der Komponenten erschienen mir die folgenden beiden Wege als die aussichtsreichsten:

a) quantitative Hydroxylierung der Doppelbindungen – Trennung der Polyhydroxyverbindungen nach dem Hydroxylgehalt – Glykolspaltung der getrennten Substanzen und Oxydation der Spaltaldehyde zu den stabilen Säuren, oder
b) Trennung der Sättigungsgrade über Derivate, aus denen die ungesättigten Komponenten zurückgewonnen werden konnten, und oxydative Spaltung der Ungesättigten selbst.

Für die einzelnen Schritte dieser beiden Wege werden im Schrifttum Verfahren vorgeschlagen, doch erfüllen die meisten die Forderung ein-

heitlichen und praktisch quantitativen Verlaufes unzureichend; insbesondere bei der Anwendung auf mehrfach-ungesättigte Verbindungen werden mangelhafte Ergebnisse genannt. Deshalb war es notwendig, anfangs die berichteten Verfahren kritisch zu sichten; nützlich erscheinende wurden geprüft und einige durch Modifizieren zu verbessern versucht.

Diese im folgenden Kapitel beschriebene Vorarbeit zeigte, daß gegenwärtig die zuverlässigste Methode zur Konstitutionsbestimmung ungesättigter Fettsäuren darin besteht, homologenfreie Destillationsschnitte ihrer Methylester mittels des Quecksilberaddukt-Verfahrens von Jantzen und Mitarbeitern (3-5) nach dem Sättigungsgrad zu zerlegen, die erhaltenen Fraktionen mit Hilfe der Perjodat-Permanganat-Methode nach v. Rudloff (6) zu oxydieren und schließlich die Spaltsäuren qualitativ und quantitativ durch Chromatographie zu bestimmen.

ZUR UNTERSUCHUNGSMETHODIK

Als Ausgangsmaterial diente eine Fraktion von Rüböl-Fettsäuren, in der die niedermolekularen Vertreter bis C_{18} durch Destillation gesammelt waren. Dieses Produkt, das mir die Firma Norddeutsche Glycerin- und Fettsäurewerke Friedrich Thörl, Hamburg-Bergedorf, freundlich überlassen hatte, wurde nach folgendem Plan bearbeitet:

a) Trennung der Säuren in Form ihrer Methylester nach der Kohlenstoffzahl;
b) Trennung der Komponenten jeder dieser Fraktionen nach dem Sättigungsgrad;
c) Analyse der bezüglich der Kohlenstoffzahl und des Sättigungsgrades nunmehr einheitlichen Substanzen.

Auf die unter a) angewandten Destillationsverfahren braucht nicht besonders eingegangen zu werden. Es sei lediglich erwähnt, daß im allgemeinen mit Ringspaltsäulen gearbeitet wurde; für Einsätze von weniger als 5 g aber benutzte ich eine neue, hochwirksame Abart, die Kuchenbuch (7) im hiesigen Laboratorium entwickelt hatte. Mit diesen Geräten wurden die Methylester der Rüböl-Säuren fraktioniert; in jeder Folge von Fraktionen etwa gleichen Siedepunktes wurden zwar an Hand der Brechungsindices und anderer Kennzahlen Verschiebungen der Komponenten festgestellt, sie waren jedoch zu gering, als daß man sie zu weitergehender Aufteilung hätte nutzen können.

Ausführlicher seien Verfahren zur Trennung von Fettsäuren oder Estern nach ihrem Sättigungsgrad und zur Konstitutionsbestimmung der ungesättigten Verbindungen behandelt.

I. Trennung von Fettsäuren nach dem Sättigungsgrad

Fettsäuren gleicher C-Zahl oder ihre Ester auf Grund der geringen Unterschiede der physikalischen Eigenschaften nach dem Sättigungsgrad zu trennen, ist nur beschränkt möglich. So erlaubt die Kristallisation zwar oft, die gesättigten Verbindungen ziemlich vollständig von den ungesättigten zu scheiden, aber mit den letztgenannten selbst glückt dies nur in wenigen Fällen. Die Säulen-Chromatographie hat zur Trennung ungesättigter Fettsäuren im Mikromaßstab beachtliche Erfolge gehabt, jedoch konnten diese bisher nicht auf größere Mengen ausgeweitet werden. Ähnlich

verhält es sich mit der Gas-Chromatographie, mit deren Hilfe man sehr kleine Proben von Fettsäureestergemischen nicht nur nach der Kettenlänge, sondern auch nach dem Sättigungsgrad zu zerlegen vermag; für präparative Anwendung dagegen ist sie noch nicht hinreichend entwickelt. Durch Gegenstromverteilung konnten Ahrens und Craig (8) die ungesättigten Oktadekasäuren scheiden, brauchten hierfür aber 650 Verteilungsschritte. Dieses Verfahren wurde auch von Klenk und Lindlar (9) benutzt, nämlich zur Trennung von Eikosa- und Dokosa-polyensäuren (mit bis zu sechs Doppelbindungen im Molekül) aus Gehirnphosphatiden. Einer breiten Anwendung der Gegenstromverteilung von Fettsäuregemischen steht der geringe Effekt des einzelnen Schrittes im Wege. Auch die vorhin schon erwähnte Destillation von Fettsäureestern mittels hochwirksamer Säulen findet ihre Grenze in der Kleinheit des Einzelschrittes. Zwar kann man noch Stearinsäure- und Ölsäure-methylester befriedigend scheiden, bei dem Paar Ölsäure- und Linolsäure-methylester aber sind nur mäßige Konzentrationsverschiebungen zu erreichen (7; 10 - 12).

Ergiebiger sind Trennungen bei Gegenwart von Harnstoff. Diese Arbeitsweise beruht auf der Beobachtung von Schlenk und Holman (13) sowie von Newey und Mitarbeitern (14), daß die Neigung der Fettsäuren, mit Harnstoff kristallisierte Einschlußverbindungen zu bilden, um so geringer ist, je stärker ungesättigt die Moleküle sind; deshalb lassen sich Fettsäuregemische durch stufenweise Adduktbildung oder Adduktzerlegung nach dem Sättigungsgrad der Komponenten aufteilen (15). Da die Substanzen thermisch nicht belastet werden und die Einschlußverbindungen gegen Sauerstoff stabil sind, eignet sich diese Methode speziell zum Fraktionieren hochungesättigter Fettsäuren, wie sie zum Beispiel in Fischölen und in den Nebennieren des Schweines gefunden wurden (16). Schäpe (17) wandte das Verfahren auf die Eikosasäuren des Rüböls an und erhielt in langwieriger Arbeit reine Eikosensäure; jedoch gelang es ihm nicht, sie quantitativ von den Dien- und Trien-Anteilen oder diese voneinander zu isolieren.

Man muß schon zu chemischer Veränderung der Doppelbindungen greifen, um die Molekülarten so zu differenzieren, daß scharfe Trennungen möglich werden; man scheidet dann also nicht die ungesättigten Stoffe selbst, sondern ihre Derivate.

Savary und Desnuelle (18) trennten Di- und Tetra-hydroxystearinsäure in einer mit Tririzinolein beladenen Kieselgelsäule durch Waschen mit 80-proz. wäßrigem Aceton.

Bergström und Pääbo (19) adsorbierten die entsprechenden Methylester aus Methylenchlorid an Kieselgel und eluierten sie sodann nacheinander mit demselben Lösungsmittel unter stufenweise gesteigertem Zusatz von Methanol. Ich prüfte das Verfahren an einem Gemisch aus 21,6 mg Stearinsäure-, 22,2 mg 9.10 - Dihydroxy-stearinsäure- und 20,6 mg 9.10.12.13-Tetrahydroxy-stearinsäure - methylester. Die Substanz wurde in 4 ml Methylenchlorid gelöst (bzw. der Tetrahydroxyester suspendiert) und auf eine Säule von 4 g Kieselgel (Merck) - Celite 2:1 aufgetragen. Die Elute wurden in Fraktionen zu je 10 ml aufgefangen und eingedampft. Der Verlauf dieser

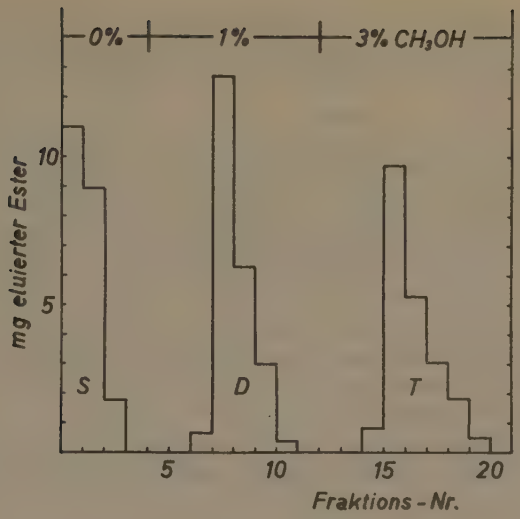


Abb. 1. Chromatographische Trennung gesättigter und hydroxylierter Oktadeka-Ester

S = Stearinsäure - methylester
D = 9.10 - Dihydroxy-stearinsäure - methylester (Fp 103 °C)
T = 9.10.12.13 - Tetrahydroxy-stearinsäure - methylester (Fp 158 °C)

Trennung ist in Abb. 1 dargestellt. Die Komponenten erschienen klar voneinander abgesetzt; die Auswaagen betrugen: 21,7 mg Stearinsäure-, 22,8 mg Dihydroxystearinsäure- und 21,3 mg Tetrahydroxystearinsäure-methylester (entspr. 100 - 103 - 103 %). Wie man Hexahydroxyester ablösen kann, darüber berichten die Autoren nichts, und auf eigene Untersuchung verzichtete ich, als sich herausstellte, daß es mir nicht gelingen würde, zweifach- und dreifach-ungesättigte Ester quantitativ zu hydroxylieren, um sie dann chromatographisch zu trennen.

Wechmann (20) und Schäpe (17) chlorierten ungesättigte Hexadeka-, Oktadeka- und Eikosasäuren oder ihre Methylester und zerlegten die erhaltenen Gemische von Di-, Tetra- und Hexachlorverbindungen durch Kristallisation oder Destillation. Den erheblichen Schmelz- bzw. Siedepunktsunterschieden entsprechend gelangen die Trennungen scharf. Als für meine Zwecke nachteilig war anzusehen, daß

a) die Chlorverbindungen der Polyene nicht quantitativ entstehen, sondern zusammen mit noch nicht näher untersuchten, vielleicht zyklischen Nebenprodukten (17);

b) beim Enthalogenieren Produkte erhalten werden, die infolge teilweiser cis-trans-Isomerisierung den Ausgangsstoffen sterisch nicht einwandfrei entsprechen. Da aber meine Rüböl - Ester nach Ultrarot - Spektren

trans - Anteile enthielten und diese später gesondert untersucht werden sollten, waren nur solche Umsetzungen zulässig, die die Konfiguration der Moleküle nach allgemeiner Erfahrung unverändert ließen.

Howton (21) empfiehlt, an Gemische von einfach- und mehrfach-ungesättigten Estern Brom anzulagern und die bromierten Verbindungen an Aluminiumoxyd zu chromatographieren; Eluens ist Pentan mit steigenden Gehalten an Diäthyläther. Der entscheidende Vorteil gegenüber der Trennung der halogenierten Ester durch Kristallisation ist, daß auch die flüssigen Anteile der Tetra- und der Hexabromverbindungen erfaßt werden, so daß man zu hohen Ausbeuten kommt. Jedoch muß man in Kauf nehmen, daß die durch Entbromen zurückgewonnenen Ester teilweise sterisch verändert sind.

Bei den bisher besprochenen säulenchromatographischen Verfahren kann die Desorption nur durch fraktioniertes Auffangen des Eluts und gravimetrische Rückstandsbestimmungen verfolgt werden. Von dieser Unbequemlichkeit sind die nachstehenden beiden Methoden frei.

Nach Simmons und Quackenbush (22) setzt man ungesättigte Oktadekasäuren mit 2.4-Dinitro-benzolsulfenylchlorid um und chromatographiert die nach $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- \longrightarrow -\overset{|}{\underset{ArS}{C}}-\overset{|}{\underset{Cl}{C}}-$ quantitativ entstandenen Derivate an Magnesiumsulfat mit Benzol - Diäthyläther 95 : 5 oder an Kieselgel mit Hexan - Essigsäureäthylester 97 : 3. Dabei trennen sich die Verbindungen auf der Säule nach dem Addendengehalt in gelbe, im ultravioletten Licht fluoreszierende Zonen. Man kann danach die Säule auseinanderschneiden und die Derivate mit Benzol - Eisessig 95 : 5 extrahieren. Dieses sehr elegante Verfahren war für meine Untersuchung unbrauchbar, weil sich die ursprünglichen Olefine aus den Sulfenylchlorid-Verbindungen nicht regenerieren lassen. Außerdem ist das Gewichtsverhältnis von Substanz und Adsorber besonders für größere Ansätze unbequem; schon die Derivate von nur 25 mg Fettsäuregemisch erfordern eine Säule von 60 g Magnesiumsulfat.

Gegenüber den bisher aufgeführten Methoden schien mir das chromatographische Verfahren, das Andreas (3; 4) im hiesigen Laboratorium entwickelt hatte und das mit Quecksilberaddukten arbeitet, mehrere wesentliche Vorteile zu bieten. Wie bei Howton (21) werden auch hier die Polyene quantitativ erfaßt; jedoch sind die Ausgangsstoffe leichter zu regenerieren, und zwar, ohne eine im Ultrarot-Spektrum erkennbare sterische Umlagerung zu erleiden. Weiterhin ist das Verhältnis von Substanz zu Adsorber auch für präparatives Arbeiten günstig: Für die Derivate von 1 mMol ungesättigter Ester – zum Beispiel 0,3 g C_{18} – Methylester – benötigt man nur 5 g Kieselgel. Diese Trennungen spielen sich im Prinzip folgendermaßen ab: Man setzt eine Fraktion von Estern gleicher Kohlenstoffzahl zu Quecksilberaddukten um, adsorbiert diese aus Petroläther oder Benzol an Kieselgel und löst sie dann mit Eluentien von passend gesteigerter Polarität nacheinander ab. Beginn und Ende der „Zonen" werden durch die hochempfindliche Quecksilber-Tüpfelreaktion mit Diphenylcarbazon leicht erkannt. Schließlich werden die freien Ester – nun nach dem Sättigungsgrad getrennt – durch Zer-

setzen der einzelnen Addukte mit methanolischer Salzsäure zurückerhalten. So konnte Andreas aus den Oktadekaestern von Leinöl-Fettsäuren die der Stearin- und der Ölsäure quantitativ rein gewinnen; die Scheidung des Linolsäure-methylesters von dem der Linolensäure gelang zwar nicht so scharf, aber noch befriedigend.

Die methodische Einfachheit und das nach bisheriger Erfahrung sichere Ausbleiben von Isomerisierungen bestimmten mich, dieses Verfahren auch für die vorliegende Arbeit zu benutzen. Zuvor mußte aber noch Folgendes geklärt werden. Während an Hand der Beispiele Öl-, Linol-, Linolen-, Hendecen-(10)- und Decen-(9)-säure-methylester bekannt war, daß Doppelbindungen in größerer Entfernung von der Estergruppe sich mit dem Quecksilber-Reagens rasch und vollständig umsetzen, war dasselbe nicht auch für Doppelbindungen in Nachbarschaft zur Estergruppe von vornherein zu unterstellen. Eine Hemmung der Adduktbildung in solchen Fällen hätte aber dazu führen müssen, daß derartige Ungesättigte unverändert blieben, mit gesättigten Estern durch die Säule liefen und sich der Analyse entzogen. Deshalb prüfte ich das Verhalten einer $\Delta 2$-Doppelbindung am Crotonsäure-methylester als Modellsubstanz. Dieser Versuch (s. S. 80 f.) lehrte, daß sich auch $\Delta 2$-Doppelbindungen methoxymercurieren lassen und daß die Reaktionsfolge Ester $\longrightarrow$ Addukt $\longrightarrow$ Ester auch hier praktisch quantitativ durchführbar ist. Wenn bei den später berichteten Untersuchungen an Rüböl-Fettsäuren keine α,β-ungesättigten Verbindungen gefunden wurden, so darf geschlossen werden, daß dieser Typ im Rüböl nicht vorkommt; bei der gewählten Arbeitsweise wäre er nicht übersehen worden.

II. Trennung cis-trans-isomerer ungesättigter Fettsäuren

In natürlichen Fetten wurden schon öfter auch ungesättigte Carbonsäuren mit trans-Konfiguration gefunden. Da meine Rüböl-Ester im Ultrarot-Spektrum die für die trans-C-C-Doppelbindung charakteristische Absorptionsbande bei 10,4 μ zeigten, sollte am Beispiel der reichlich verfügbaren Hexadecenester geklärt werden, ob die trans-Isomeren dem natürlichen Öl eigen waren (wie Vaccensäure dem Milchfett) oder ob bei der Vorbehandlung des Ausgangsmaterials eine geringe Isomerisierung eingetreten war. Im ersten Fall durfte erwartet werden, daß der trans-Anteil eine andere konstitutive Zusammensetzung aufwies als der cis-Anteil, im zweiten dagegen war mit einem solchen Unterschied nicht zu rechnen.

Trennungen von cis-trans-Isomeren beruhen auf den erheblichen Differenzen ihrer Schmelzpunkte oder ihrer Reaktionsfähigkeiten; die Siedepunkte dagegen unterscheiden sich so wenig, daß selbst Wieckhorsts (10) unter optimalen apparativen und methodischen Bedingungen ausgeführter Versuch, ein solches Paar – Ölsäure- und Elaidinsäure-methylester – durch Destillation zu trennen, zwar starke Anreicherung, aber keine Scheidung erbrachte.

Auf den Schmelzpunktsunterschieden beruht die fraktionierte Kristallisation cis-trans-isomerer Carbonsäuren (z.B. 23), ihrer Amide (24)

und Bleisalze (z.B. 25,26). Ich fand, daß man auch die Methylester nehmen kann; aus einem 1:1 - Gemisch von Ölsäure- und Elaidinsäure - methylester wurden durch Abkühlen einer 10-proz. acetonischen Lösung auf $-45\,^{\circ}C$ über 80% des Elaidinesters rein gewonnen. Diese Verfahren sind aber ohne praktischen Nutzen, wenn der Anteil der trans - Verbindung dem Eutektikum der Stereoisomeren nahekommt.

Die gegenwärtig wohl eleganteste Methode, stereoisomere einfach-ungesättigte Ester zu trennen, stammt ebenfalls von Andreas (4a). Sie nutzt den zuerst von Biilmann (27) berichteten und von späteren Autoren (z.B. 28-30) bestätigten Befund, daß olefinische trans-Bindungen mit Quecksilber - acetat viel langsamer reagieren als cis-Bindungen. Bei den Paaren Ölsäure-/Elaidinsäure- und Erucasäure-/Brassidinsäure-methylester fand Andreas als Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten 12,5 : 1 bzw. 8 : 1. Allgemein darf man – mindestens dann, wenn die Reaktionsfähigkeit der Olefinbindung nicht durch benachbarte Gruppen beeinflußt wird – mit einem Verhältnis von der Größenordnung 10 : 1 rechnen. Setzt man ein Gemisch stereoisomerer Olefine mit einer zur vollständigen Adduktbildung unzureichenden Menge Quecksilber(II)-acetat um, so reagiert also in erster Linie die cis-Komponente, und im unveränderten Anteil erscheint die trans-Verbindung angereichert. Es liegt auf der Hand, daß die Trennung in einem Schritt nicht quantitativ sein kann; jedoch ist es möglich, in der von Andreas beschriebenen Weise jeweils einen Teil eines Stereoisomeren hochprozentig (>98%) zu gewinnen und also durch mehrstufiges Arbeiten die Komponenten praktisch vollkommen zu scheiden.

Wie später berichtet wird, gelang nach diesem Verfahren auch die Trennung von cis- und trans-Hexadecensäure-methylestern.

III. Hydroxylierung ungesättigter Fettsäuren

1. Reaktion mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung

Über Hydroxylierung mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sind Arbeiten von Saytzeff (31), Hazura (32), Rollett (33) und anderen Autoren bekannt. Lapworth und Mottram (34) untersuchten den Einfluß der Temperatur und der Konzentration der Reaktionspartner auf die Hydroxylierung der Ölsäure; die ermittelten optimalen Bedingungen bewirkten nahezu quantitative Ausbeuten an erythro - 9.10-Dihydroxy-stearinsäure. Nach Atherton und Hilditch (35) sind solche hervorragenden Ergebnisse nur bei cis-Olefinen zu erreichen, während bei trans-Stellung wesentlich geringere gefunden werden. Eigene Versuche bestätigten dies; aus Ölsäure fiel die erythro-9.10-Dihydroxy-stearinsäure (Fp $130\,^{\circ}C$) mit 95-98% d.Th. an, aus Elaidinsäure die threo-Form (Fp $94\,^{\circ}C$) aber mit nur 30-35%. Ebenso mangelhaft sind die Resultate bei höherungesättigten Fettsäuren; die berichteten und eigene Werte liegen zwischen 30 und 65% für Tetrahydroxy-stearinsäure aus Linolsäure sowie zwischen 15 und 50% für Hexahydroxy-stearinsäure aus Linolensäure, vorzugsweise bei den niedrigeren Zahlen.

2. Reaktion mit organischen Peroxysäuren

Prileschajew (36) entdeckte, daß Peroxybenzoesäure mit olefinischen Doppelbindungen unter Bildung von 1.2-Epoxyden reagiert. Spätere Forscher zeigten, daß die gleiche Reaktion auch mit anderen Peroxysäuren durchgeführt werden kann; jedoch hängt es von der Stärke der organischen Säure ab, ob der Epoxyring erhalten bleibt oder zu einer Hydroxy-acyloxy-

Gruppierung $-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{O-CO-R}}{\text{CH}}-$ (also einem mono-acylierten Glykol)

geöffnet wird. So gewinnt man mit Peroxybenzoesäure Epoxyverbindungen in hohen Ausbeuten; mit Peroxyameisensäure dagegen wird der Ring im allgemeinen so schnell gespalten, daß die intermediären Epoxyde nicht isolierbar sind, sondern man erhält unmittelbar die Hydroxy - formoxy - Verbindungen, die leicht in die entsprechenden α-Glykole umgewandelt werden können. Beim Öffnen des Epoxyringes tritt sterische Umlagerung ein; deswegen ergibt – natürlich außer im Fall endständiger Doppelbindung – die Hydroxylierung eines Olefins mit einer Peroxysäure eine andere Hydroxyverbindung als mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. So entsteht aus Ölsäure mit Kaliumpermanganat die erythro-9.10-Dihydroxy-stearinsäure, mit Peroxyameisensäure dagegen das threo-Isomere; bei der Elaidinsäure verhält es sich umgekehrt.

a. Methode von Swern

Swern (37) veröffentlichte eine Reihe von Arbeiten über Hydroxyformoxylierung durch Anlagern von Peroxyameisensäure an olefinische Doppelbindungen. Bei Monoenen mit mittelständiger Doppelbindung verläuft die Reaktion unter milden Bedingungen und mit guten Ausbeuten. Für endständige Doppelbindungen sind längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen erforderlich; bei Nachbarschaft elektrophiler Substituenten, wie sie z.B. in α,β – ungesättigten Fettsäuren gegeben ist, sind die Ausbeuten niedrig, desgleichen bei Polyenen.

Die Hydroxy-formoxy-Verbindungen werden im allgemeinen durch Erhitzen mit Kalilauge in die entsprechenden Dihydroxyverbindungen umgewandelt; hierbei werden freilich evtl. vorhandene andere Estergruppen mitverseift, so daß man zum Beispiel von der Ölsäure oder ihrem Methylester gleichermaßen zur threo-9.10-Dihydroxy-stearinsäure kommt. Schonender entfernt man die Formoxygruppe durch Erwärmen mit Methanol, in dem ca. 2% Chlorwasserstoff gelöst sind; die Reaktion verläuft quantitativ, wenn der leichtflüchtige Ameisensäure-methylester aus dem Gemisch laufend entfernt wird. So erhält man aus der Ölsäure oder aus ihrem Methylester den threo-9.10-Dihydroxy-stearinsäure - methylester (Fp 70 °C).

Eigene Versuche bestätigten und ergänzten Swerns Angaben; es wurde gefunden (DHS = 9.10-Dihydroxy-stearinsäure):

95% d.Th. erythro-DHS (Fp 129,7-,9 °C) aus Elaidinsäure
93% " " " -DHS (Fp 130,0-,1 ") " " -methylester
96% " " threo -DHS (Fp 94,2-,4 ") " Ölsäuremethylester
95% " " " -DHS-methylester (Fp 69,4-,7 ") " "

Wie im Abschnitt „Experimentelle Einzelheiten" (S. 72 ff.) beschrieben, ergibt sich hier in Verbindung mit anschließender Glykolspaltung durch Perjodsäure und Oxydation der Spaltaldehyde eine schonende, übersichtliche Methode zur Konstitutionsermittlung einfach-ungesättigter Säuren und Ester mit mittelständiger Doppelbindung. Auf mehrfach-ungesättigte Verbindungen wie Linol- und Linolensäure ist das Verfahren leider nicht übertragbar, weil hier die Hydroxylierung nicht mehr sauber gelingt. Bereits Linolsäure reagiert so uneinheitlich, daß trotz äußerlich normalen Reaktionsverlaufes im besten Falle nur 15,2% Tetrahydroxy-stearinsäure gefunden wurden (38, 39). Eigene Versuche mit dem Methylester der Linolsäure erbrachten keine besseren Ausbeuten.

b. Methode von Emmons

In demselben Sinne wie Swerns Verfahren, aber unter noch milderen Bedingungen verläuft die Anlagerung von Peroxy-trifluoressigsäure an die einfache Olefinbindung bei Gegenwart von Triäthylammonium-trifluoroacetat nach Emmons und Mitarbeitern (40). Insbesondere sollen Doppelbindungen am Kettenende oder in Nachbarschaft elektrophiler Substituenten leichter reagieren als mit Peroxyameisensäure. Weil aber meine Versuche, Linolsäure-methylester auf diese Weise mit höherer Ausbeute zu hydroxylieren, fehlschlugen, schien mir das Verfahren gegenüber dem mit Peroxyameisensäure arbeitenden keinen wesentlichen Vorteil zu bieten.

3. Hydroxylierung über Epoxydation

Wie erwähnt, läuft die Hydroxy-acyloxylierung über mehrere Stufen. Den folgenden Versuchen lag die Vorstellung zugrunde, daß die Zahl der gleichzeitig vorhandenen reaktionsfähigen (radikalischen und ionischen) Zwischenzustände mit der Zahl der C=C-Bindungen steige und damit die Möglichkeit von Nebenreaktionen, wodurch dann die Ausbeute an dem erwarteten Produkt – z.B. einer Bis-hydroxyformoxy-Verbindung aus einem Dien – sehr weit gemindert werde. Deshalb sollte durch Teilen der Gesamtreaktion in die beiden Schritte Epoxydation und Ringöffnung die Zahl der reaktiven Zwischenzustände und damit die Möglichkeit störender Nebenreaktionen herabgesetzt werden.

Als Epoxydans wählte ich Peroxybenzoesäure, die ich – um den Ablauf der Reaktion jodometrisch verfolgen zu können – nach Braun (41) aus Dibenzoylperoxyd in Substanz darstellte anstatt in situ nach dem eleganten Verfahren von Swern et al. (42) aus Benzaldehyd und Luftsauerstoff.

Ölsäuremethylester ergab in 45-stündiger Reaktion ein Produkt, das nach Jodzahl und Epoxysauerstoff-Gehalt aus 60% Epoxy-stearinsäure-methylester und 40% unumgesetztem Olefin bestand. Der durch Kristallisation isolierte Epoxyester zeigte den Schmelzpunkt 15,5 °C (Swern et al. [42]: 15 - 16,5 °C).

Elaidinsäuremethylester ergab ein Gemisch aus 65% Epoxy-stearinsäure- und 35% Elaidinsäure-methylester. Der isolierte Epoxyester zeigte den Schmelzpunkt 32 °C (Bauer und Bähr [43]: 32 - 33,5 °C).

Die Epoxyringe sind gegen Alkali recht stabil. Erst mehrstündiges Kochen mit wässeriger Lauge wandelt die Epoxyester in Dihydroxy-stearinsäuren um; infolge sterischer Umlagerung entsteht dabei aus dem cis-9.10-Epoxy-stearinsäure-methylester (Fp 15,5 °C) die threo-, aus dem trans-Epoxyester (Fp 32 °C) die erythro-9.10-Dihydroxy-stearinsäure. Bei minder energischer Einwirkung wird nur die Estergruppe verseift. Sehr schnell reagieren die Epoxyringe mit Halogenwasserstoffen in Dioxan oder Diäthyläther; dies war für den hier verfolgten Zweck aber nicht zu verwerten, weil sich die dabei erhaltenen Halogenhydrine nicht unter milden Bedingungen zu den Dihydroxyverbindungen weiter umsetzen lassen. Deshalb versuchte ich, die Ringe mit Ameisensäure zu öffnen. Es gelang vortrefflich: Durch dreistündiges Erwärmen von Epoxystearinsäure-methylester mit 98 ··· 100-proz. Ameisensäure auf 30 ··· 40 °C bildete sich quantitativ die Hydroxy-formoxy-Verbindung; sie wurde durch Umestern mit 2-proz. methanolischer Salzsäure in den Dihydroxyester übergeführt. Damit war an einem Monoen gefunden, wie eine Olefinbindung in mehreren einheitlich und schonend verlaufenden Stufen über Epoxydation hydroxyliert werden kann.

Die Epoxydation des α-Linolsäuremethylesters erbrachte unter den beim Ölsäureester angewandten Bedingungen – zweitägiges Stehen der Reaktionslösung bei −5 ··· 0 °C – Produkte mit rd. 5% Epoxysauerstoff (Diepoxy-stearinsäure-methylester theor. 9,8%), worin der Epoxysauerstoff aber nur zu etwa einem Fünftel als Diepoxyverbindung, der Rest als Monoepoxy-monoen-Ester (theor. 5,2% Epoxy-O) gebunden war. Offenbar hatte unter den gewählten Bedingungen im wesentlichen nur eine der beiden Doppelbindungen reagiert. Wurde der Verdampfungsrückstand des Filtrats aus der Diepoxyd-Kristallisation, der zu 90% aus Monoepoxyester bestand, erneut der Einwirkung von Peroxybenzoesäure unterworfen, so war ein weiterer Verbrauch erst bei Raumtemperatur festzustellen, und der Diepoxyester bildete sich in guter Ausbeute. Wurde die Reaktion von vornherein bei 20 °C durchgeführt, so zeigten die Produkte zwar keine Jodzahl, aber zu geringen Epoxyd-Gehalt. Man muß also stufenweise vorgehen; eine zweckmäßige Art wird im Abschnitt „Experimentelle Einzelheiten" (S. 75 f.) beschrieben; die Ausbeute an Diepoxy-stearinsäure-methylester beträgt über 90% d.Th.

Der nächste Schritt, die Hydrolyse des Diepoxyesters, bot unerwartete Schwierigkeiten. Erwärmen mit methanolischer Kalilauge erbrachte die Diepoxy-stearinsäure vom Schmelzpunkt 79 °C; Kochen mit wässeriger Lauge führte zu einem Öl, aus dem sich keine Tetrahydroxysäure gewinnen ließ. Verdünnte Schwefelsäure, Ameisensäure, Eisessig, Mono- und Trichloressigsäure zeigten keine Einwirkung; bei Zusatz katalytischer Mengen

konzentrierter Schwefelsäure zu den organischen Säuren resultierten ölige Rückstände von geringfügigem Hydroxyl-Gehalt. Eine nennenswerte, aber im ganzen doch unzureichende Ausbeute an Tetrahydroxysäure erzielte ich nach dem Verfahren von Pigulewski und Wassiljew (44); diese Autoren setzten Diepoxystearinsäure vom Schmelzpunkt 79 °C bei −2 °C mit 80-proz. Schwefelsäure zum Bis-schwefelsäureester um, der dann zu der γ-Tetrahydroxy-stearinsäure (Fp 148 °C) hydrolysiert wurde. Sie berichten von 90% Ausbeute; ich kam nicht über 22%.

Ein Versuch, α-Linolensäuremethylester bei 20 °C mit Peroxybenzoesäure umzusetzen, ergab ein Produkt mit 10,0% Epoxysauerstoff (theor. für Triepoxy-stearinsäureester 14,1%, für Diepoxy-oktadecensäureester 9,9%). Als die Hydratation der Epoxyringe bei dem Linolesterderivat mißlang, sah ich von weiteren Untersuchungen am Linolenester ab.

Nach diesen Erfahrungen mußte der bisher verfolgte Gedanke, die Konstitution ungesättigter Fettsäureester über quantitative Hydroxylierung der Doppelbindungen und Glykolspaltung der chromatographisch getrennten Polyhydroxy-Verbindungen zu ermitteln, aufgegeben werden. Da inzwischen Andreas (4) das besprochene Quecksilberaddukt-Verfahren zur Trennung von Carbonsäureestern nach dem Sättigungsgrad ausgearbeitet hatte, zog ich vor, dieses zu wählen und die anfallenden einheitlich-ungesättigten Produkte durch Oxydation zu spalten.

IV. Oxydative Spaltung ungesättigter Fettsäuren

1. Kritik bekannter Verfahren

Die Ermittlung der Lage von Doppelbindungen erfolgt in der Regel durch oxydative Spaltung des Olefins und Bestimmen der Bruchstücke. Von den Verfahren − darunter auch mehrstufigen −, die im Schrifttum für die Spaltung angegeben sind, führen die meisten indessen zu mehr oder minder komplizierten Gemischen infolge weiteren Abbaues der primär entstandenen Stoffe. Man begnügt sich deshalb im allgemeinen damit, das größte Bruchstück festzustellen, es als primär anzusehen und daraus die Konstitution des ursprünglichen Olefins abzuleiten. Insbesondere die Monocarbonsäuren sollen wenig beständig sein; die Dicarbonsäuren gelten als stabiler und werden daher bei der Bestimmung der Konstitution ungesättigter Fettsäuren vorgezogen. Daß das Vernachlässigen der Spalt-Monocarbonsäuren aber Irrtümer in der Interpretation zur Folge haben kann, zeigt sich zum Beispiel an einer Untersuchung der Erucasäure durch Haverkamp-Begemann und Mitarbeiter (45); diese Autoren verzichteten auf die Monosäuren, fanden an Dicarbonsäuren C_{13} sowie etwas C_9 und schlossen daraus, daß ihre Erucasäure nicht rein gewesen sei, sondern einige Prozente Ölsäure enthalten ha-

be. So blieb die Entdeckung der „Δ9-Erucasäure" Fintelmann (2) vorbehalten, der auch die Monocarbonsäuren prüfte und außer dem erwarteten C_9 noch C_{13} feststellte.

Eine Arbeitsweise, bei der die primären Spaltstücke abgebaut werden können, ist völlig verfehlt, wenn als ungesättigte Substanz ein Gemisch vorliegt von Isomeren, die sich allein durch die Stellung der Doppelbindung unterscheiden. Gerade dieser Fall aber war bei den Rüböl-Fettsäuren jeder Kettenlänge zu erwarten. Sekundäre Veränderungen der Bruchstücke treten insbesondere auf bei Spaltungen mit Kaliumpermanganat in Aceton oder Eisessig und mit Salpetersäure, vielleicht auch bei der Ozonisierung.

Beispielsweise oxydierten Kirjakka und Nieminen (46) ungesättigte Oktadekasäuren mit 95-proz. Salpetersäure bei 20 ··· 25 °C und erhielten als Spalt-Dicarbonsäuren aus Ölsäure C_9 und C_8, aus Linolsäure C_8, C_7 und C_5 (aber nicht C_9!), aus Tallöl hauptsächlich C_5 (neben C_9, C_8 und C_7), Δ5-Säuren entsprechend, die im Tallöl sonst nicht gefunden wurden.

Das Verfahren, olefinische Doppelbindungen mit Kaliumpermanganat in Aceton oder in Eisessig zu spalten, stammt von Armstrong und Hilditch (47); diese Methode dürfte neben der Ozonisierung die zur Konstitutionsbestimmung ungesättigter Verbindungen meistgebräuchliche sein. Nach den von Hilditch und anderen Forschern veröffentlichten Ergebnissen scheinen solche Spaltungen eindeutig zu verlaufen. Indessen findet man, wenn die Arbeitsweise näher beschrieben ist, daß die nachgewiesenen Spaltstücke verlustreich gereinigt waren, so daß mit den sekundären Abbauprodukten gegebenenfalls auch noch primäre Bruchstücke isomerer Ungesättigter entfernt worden sein können; für Hilditchs Untersuchungen an Rüböl-Fettsäuren (48) jedenfalls kann dies nach Arbeiten in unserem Laboratorium mit Bestimmtheit gesagt werden. Haverkamp-Begemann et al. (45) sowie Keppler (49) zeigten, daß gerade das vorzugsweise geübte Arbeiten in Aceton zu weiterem Abbau führt als das in Eisessig.

Von umstrittenem Wert für Konstitutionsbestimmungen ist es, Olefine über ihre Ozonisierungsprodukte zu spalten. Rieche, Meister und Sauthoff (50) zerlegten Ölsäure-„Ozonid" durch Hydrieren und beobachteten hierbei Entwicklung von Methan, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd. Der damit freigemachte Kohlenstoff entsprach einem Abbau von 7 ··· 14 % der normalen C_9-Spaltstücke. Ähnliche Resultate berichten Stoll und Rouvé (51) vom „Ozonid" des Ölsäure-äthylesters. Hier enthielt das Spaltprodukt sogar nur etwa 60% der zu erwartenden C_9-Aldehyde, der Rest bestand aus Säuren, Estern (z.B. Caprylsäure-äthylester) und anderen Neutralstoffen. Die Autoren begründen die Vielfalt der Bruchstücke mit der komplexen Zusammensetzung der Ozonisierungsprodukte, die nur zum Teil echte monomere Ozonide, im übrigen aber Polymere, Peroxyde u.a. seien, und stellen abschließend fest: „L'emploi de l'ozonolyse en tant que méthode quantitative pour déterminer l'emplacement d'une liaison éthylénique peut donc aboutir à des erreurs d'interprétation." Vermutlich liegt dieses mangelhafte Ergebnis jedoch nicht an der Uneinheitlichkeit der „Ozonide", sondern an dem Spaltverfahren und vielleicht an weiteren Veränderungen der primären Aldehyde. Denn bei den oxydativen Spaltungen mit Silberoxyd nach Asinger (52),

mit Peroxyessigsäure nach Ziegler und Mitarbeitern (53,54) oder mit Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung nach Klenk und Bongard (55) werden die richtigen Spaltstücke – und zwar in guten Ausbeuten – erhalten. Bemerkenswert ist vor allem, daß es sich hier um das einzige Verfahren handelt, bei dem die Vorstufen der bei hochungesättigten Fettsäuren aus den Mittelgruppen $=CH-CH_2-CH=$ und $=CH-CH_2-CH_2-CH=$ zu erwartenden Verbindungen Malonsäure bzw. Bernsteinsäure teilweise unverändert bleiben, so daß diese Säuren tatsächlich gefunden werden.

Den bisher genannten Verfahren ist die Spaltung olefinischer Doppelbindungen mit dem Perjodat-Permanganat-Reagens nach v. Rudloff (6) in mehrfacher Hinsicht überlegen. Die damit an etlichen Substanzen gesammelten Erfahrungen seien im folgenden mitgeteilt.

2. Oxydative Spaltung mit Perjodat-Permanganat-Reagens

Das Spaltverfahren nach v. Rudloff verläuft im Grunde genommen nach dem folgenden Schema: Hydroxylierung der Doppelbindung(en) – Glykolspaltung der Polyhydroxy-Verbindungen – Oxydation der Spalt-Aldehyde. Für den ersten und den dritten Schritt dient Kaliumpermanganat, für den zweiten Natriummetaperjodat. Da alle drei Reaktionen in schwach alkalischer Lösung [1]) stattfinden, so wird auf stufenweises Arbeiten verzichtet; beide Reagentien werden als Gemisch zu der Lösung (bzw. Suspension oder Emulsion) des Olefins gegeben, und dann laufen die drei Reaktionen ineinandergreifend bis zu den Spaltsäuren ab. Da im alkalischen Bereich – pH ca. 7 ··· 10 – vierwertiges Mangan von Perjodat zu siebenwertigem reoxydiert wird, braucht man Kaliumpermanganat nur in kleiner – „katalytischer" – Menge einzusetzen.

Nach diesem Verfahren erhält man die primären Spaltstücke in hohen Ausbeuten; Abbauprodukte sind im allgemeinen nur gas-chromatographisch nachweisbar und irritieren die Deutung des Spaltungsergebnisses gar nicht. In wäßrigem Medium benötigt die Oxydation von Monoenen, z.B. von Ölsäure, rund einen Tag. Für Ester verwendet man Lösungsvermittler wie Pyridin oder Dioxan; diese werden aber teilweise durch das Oxydans angegriffen. Beständiger ist das tert.-Butanol, das außerdem katalytische Wirkung zeigt, die besonders in Konzentrationen von 30 ··· 40 Vol-% zu erheblicher Verkürzung der Reaktionszeit führt (vgl. nachstehende Tabelle).

---

[1]) Der optimale pH-Bereich 7 ··· 8,5 wird mit Kaliumcarbonat eingestellt. Weil Natriummetaperjodat in wäßriger Lösung schwach sauer reagiert (ca. pH 4), genügt es entgegen v. Rudloffs Angabe in (6b) nicht, nur so viel Carbonat zuzusetzen, daß die entstehenden Spaltsäuren neutralisiert werden. Beschränkt man sich auf diese Menge, so wird das erforderliche pH des Ansatzes bald unterschritten, und die Lösung entfärbt sich durch Reduktion des Mn(VII) zum Mn(II) irreversibel. Man muß daher etwas mehr Carbonat anwenden, so daß der Anfangs-pH-Wert bei 7,5 ··· 8,5 (nicht höher) liegt. Dieser Befund deckt sich mit einer Privatmitteilung v. Rudloffs.

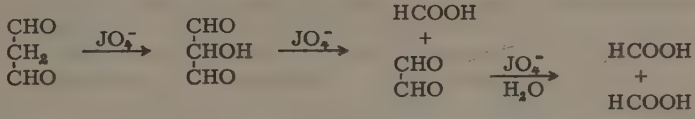
Perjodat - Verbrauch ungesättigter Verbindungen
mit Reagens nach v. Rudloff (ausgedrückt in % d.Th.)

	Substanz	Medium	Reaktionszeit (in Std.)								
			0,5	1	1,5	2	3	6	24	50	100
(a)	Ölsäure-methylester	20% t.-But.	5	10	-	-	26	-	-	-	-
(a)	" "	30% "	85	100	-	-	100	-	103	-	-
(b)	" "	30% "	87	97	100	100	101	102	105	108	-
(b)	Elaidins.- "	30% "	89	96	100	100	101	102	104	107	-
(a)	Ölsäure - "	40% "	90	100	-	-	100	-	107	-	-
(a)	" "	60% "	40	68	-	-	93	-	107	-	-
(b)	Ölsäure	H_2O	72	90	93	94	96	97	100	101	102

(a) v. Rudloff (6b) (b) Eigene Bestimmung

Das v.-Rudloff-Verfahren erscheint allen anderen Spaltmethoden an Einfachheit und an Einheitlichkeit des Ablaufs überlegen. Beim Auswerten sind allerdings folgende Punkte zu beachten:

a) Das bei der Spaltung höherungesättigter Fettsäuren und Ester aus den Gruppen $=CH-CH_2-CH=$ zu erwartende Bruchstück Malonsäure wird nicht gefunden. Nach v. Rudloffs Darlegung wird der intermediäre Malondialdehyd durch das Oxydans zerstört statt zu Malonsäure oxydiert. Dies mag zum Teil der Fall sein; nach Hüttel (56) ist der Dialdehyd im Kristall als Hydroxy-acrolein zu formulieren und auch in Lösung weitgehend enolisiert; die leichte Oxydierbarkeit ist hiermit einleuchtend. Huebner und Mitarbeiter (57) fanden, daß Malondialdehyd je Mol durch 3 Mole Natriummetaperjodat zu 3 Molen Ameisensäure abgebaut wird nach



Da nun in dem v.-Rudloff-Reagens Ameisensäure zu Kohlendioxyd oxydiert wird, sollte beispielsweise die Spaltung der Linolsäure nach der Summengleichung

$$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH + 12\ NaJO_4 \longrightarrow$$
$$CH_3-(CH_2)_4-COOH + COOH-(CH_2)_7-COOH + 3\ CO_2 + 2\ H_2O$$

verlaufen, also 12 Mole Natriummetaperjodat je Mol Linolsäure verbrauchen; für Linolensäure errechnet sich analog das Verhältnis 20:1. Praktisch pflegte ich das Perjodat jedoch nur in den Molverhältnissen 10:1 bzw. 15:1 anzuwenden; dennoch wurde nicht alles verbraucht. Ich habe mehrfach derartige Oxydationsansätze jodometrisch verfolgt und gefunden, daß der Oxydansver-

brauch den Bedarf für normale Spaltung der im Ausgangs-Olefin vorhandenen Doppelbindungen kaum überstieg und jedenfalls viel geringer war, als für den völligen Abbau des Malondialdehyds nötig gewesen wäre; mithin kann der Dialdehyd nicht nur auf dem oben genannten Weg verschwunden sein. Auffallend fand ich, daß alle Spaltprodukte, in denen nach der Konstitution des oxydierten Olefins Malonsäure hätte auftreten müssen, erhebliche Mengen Essigsäure enthielten; diese könnte dadurch entstanden sein, daß der Malondialdehyd doch zur Malonsäure oxydiert und diese decarboxyliert wurde (vgl. auch c).

b) Bei der Spaltung der Ozonide mehrfach-ungesättigter Fettsäureester fallen drei Arten von Bruchstücken an: Das aliphatische Kettenende erscheint als Monocarbonsäure, das „Esterende" als Dicarbonsäure-halbester; die Mittelstücke werden als Dicarbonsäuren erhalten. So kann man zum Beispiel zwischen Δ9.12- und Δ3.12-Oktadekadiensäureester unterscheiden; der eine gibt Capronsäure, Malonsäure und Azelainsäure-halbester, der andere Capronsäure, Azelainsäure und Malonsäure-halbester. Beim v.-Rudloff-Verfahren entstehen nur Mono- und Dicarbonsäuren, in den beiden Beispielen übereinstimmend Capron- und Azelainsäure. Es ist hier demzufolge grundsätzlich unmöglich, allein aus den Spaltsäuren die Ausgangssubstanz eindeutig zu erschließen, geschweige denn das Mengenverhältnis in einem Gemisch solcher Isomeren. Mit der Zahl der Doppelbindungen steigt auch die Zahl der Deutungsmöglichkeiten. Sie wird jedoch wesentlich eingeschränkt, wenn man vor der Spaltung die Estergruppe in eine unverseifbare und unoxydierbare – z.B. in eine Äthergruppe (vgl. S. 41) – überführt und Spektren zu Rate zieht. Darüber hinaus wird man bei natürlichen Gemischen ungesättigter Verbindungen auf Grund von Entwicklungsgesetzmäßigkeiten einen großen Teil von Isomeren ausschließen dürfen. Eine derartige Gesetzmäßigkeit zeigt sich in der bekannten Oktadeka-Reihe Öl-/Linol-/Linolensäure Δ9/Δ9.12/Δ9.12.15. Die Spaltprodukte der Linolsäure – Azelain- und Capronsäure – erlauben den Schluß auf Δ3.12- und Δ9.12-Oktadekadiensäure; hiervon ist das zweite Isomere wahrscheinlicher, weil es der meist beobachteten Regel entspricht, daß in natürlichen mehrfach-ungesättigten Fettsäuren unkonjugierte Doppelbindungen durch nur eine Methylengruppe voneinander getrennt sind (Divinylmethan-Rhythmus). Ähnlich wird man zwischen den Möglichkeiten Δ3.6.15-, Δ3.12.15- und Δ9.12.15-Oktadekatriensäure für Linolensäure entscheiden. In dieser Art wertete beispielsweise Fintelmann (2) seine Spaltergebnisse aus, und es dürfte kaum beanstandet werden, obgleich es – rein analytisch gesehen – nicht zwangsläufig war.

c) Es liegen Befunde vor, nach denen die primären Spalt-Dicarbonsäuren in geringem Maße decarboxyliert werden, und zwar um so stärker, je kürzer die Kohlenstoffkette ist. Bereits bei den ersten Versuchen mit Linol- und Linolensäure fiel mir auf, daß die Spaltprodukte außer den zu erwartenden Säuren D9 und M6 bzw. M3 noch eine Verbindung enthielten, die sich im Chromatogramm als M8 auswies[1]). Ein Blindansatz mit Azelainsäure (D9).

---

[1]) Zur kürzeren Darstellung wird im weiteren Verlauf des öfteren folgende Schreibweise verwendet: MX = Monocarbonsäure C_x (oder ihr Methylester); DX = Dicarbonsäure C_x (oder ihr Dimethylester).

ergab als „Spaltprodukt" ein Gemisch von D9 und 1,5% M8, ein solcher mit Adipinsäure (D6) ein Gemisch von D6 und 3,5% M5, jeweils nach 6 Stunden Reaktionsdauer in 30-proz. tert.-Butanol. Auch bei den später beschriebenen Spaltungen von Rüböl-Fettsäuren traten bisweilen in geringfügiger Menge Monocarbonsäuren auf, die nicht als Olefin-Spaltstücke, sondern nur als Decarboxylierungsprodukte erklärt werden konnten.

d) Auch das für Ester-Spaltungen als Lösungsvermittler und Katalysator verwendete tert.-Butanol ist gegen das Oxydationsmittel nicht völlig resistent; als Abbauprodukte fand ich in Blindansätzen Acetaldehyd (und Polymere), Essigsäure und Isobuttersäure. Auf den ersten Blick scheinen die Mengen nicht bedeutend zu sein: Die Ansätze zeigten, daß in 30-proz. tert.-Butanol binnen 24 Stunden lediglich 2 ··· 3 % des Oxydationsmittels verbraucht werden. Weil jedoch die Konzentration des ungesättigten Stoffes in der Spaltlösung nur 1 ··· 2‰ beträgt, so werden die Abbauprodukte des tert.-Butanols mitunter schon merklich. Bei einem echten Spaltansatz geben die genannten Verbindungen demnach keinen Hinweis auf die Konstitution der untersuchten ungesättigten Substanz.

Unter Beachten der erwähnten Einschränkungen erscheint v. Rudloffs Verfahren wegen des weitgehend einheitlichen Verlaufes allen anderen im Schrifttum berichteten Methoden überlegen. Die Ausbeute an Spaltsäuren liegt für Monoene um 98%, für Polyene nicht ganz so gut. Bei der quantitativen Auswertung ist zu berücksichtigen, daß während des Aufarbeitens Verluste eintreten können durch Flüchtigkeit (bei den niederen Monocarbonsäuren bis etwa C_6) oder ungünstige Verteilungsverhältnisse (bei den niederen Dicarbonsäuren bis etwa C_7); aus dem letztgenannten Grunde wäscht man ätherische Spaltsäurelösungen besser mit gesättigter Natriumchloridlösung statt mit Wasser (vgl. nachstehende Tabelle).

Verteilungskoeffizienten (VK) von Mono- und Dicarbonsäuren

Phasenpaar I: Diäthyläther – Wasser
Phasenpaar II: Diäthyläther – gesättigte NaCl-Lösung

Säure	VK I	VK II	Säure	VK I	VK II
M 2	0,45 (15°)	0,93 (21°)	D 4	0,11 (28°)	0,26 (21°)
M 3	1,7 (21°)	5,9 (21°)	D 5	0,23 (28°)	0,73 (21°)
n-M 4	6,8 (21°)		D 6	0,44 (28°)	2,1 (21°)
n-M 5	25,3 (22°)		D 8	6,8 (15°)	
			D 9	10,0 (28°)	
			D 10	31,6 (28°)	

Die VK I-Werte für M2 - M5 wurden den Literaturstellen (58) bzw. (59) entnommen; alle übrigen Werte sind eigene Bestimmungen.

Häufig erscheint es zweckmäßig, die Spaltsäuren zunächst in die Gruppen Mono- und Dicarbonsäuren zu trennen. Dies ist vor allem bei vielteiligen Spaltprodukten, wie sie nach der Oxydation von Isomerengemischen anfallen, vorteilhaft, weil sich bei den anschließenden chromatographischen Verfahren die Bereiche der Mono- und der Dicarbonsäuren überschneiden. Die Trennung geschieht am einfachsten mit niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen (z.B. Pentan), in denen die Dicarbonsäuren erheblich schwerer löslich sind als die Monocarbonsäuren. Bereits bei 0 °C ist die Löslichkeit der niederen Dicarbonsäuren (geprüft bis D 13) gering, aber noch merklich; bei −40 °C ist die Abscheidung praktisch vollständig, jedoch können bei dieser Temperatur auch höhere Monocarbonsäuren (> M 11) mit auskristallisieren.

Die qualitative Zusammensetzung der Spaltsäuren ermittelte ich papierchromatographisch; die quantitative Bestimmung erfolgte im allgemeinen durch Chromatographie an gepuffertem Kieselgel und acidimetrische Titration der Elutfraktionen.

UNTERSUCHUNG DER UNGESÄTTIGTEN HEXADEKASÄUREN DES RÜBÖLS

Über die ungesättigten Hexadeka-Säuren des Rüböls ist im Schrifttum bisher nur wenig berichtet. Baliga und Hilditch (48) erkannten in einem ostindischen Rüböl die Hexadecen-(9)-säure. Von Wechmann (20) wurde diese Entdeckung beim Untersuchen eines schwedischen Rüböls bestätigt und darüber hinaus die cis-Konfiguration der Verbindung nachgewiesen. Aus den hohen Jodzahlen ihrer Hexadeka-Fraktionen – 117,5 (48) bzw. 150 (20); Hexadecensäure theor. 99,78 – schlossen die genannten Forscher auf noch höher ungesättigte Anteile, und Wechmann fand unter den Chlorierungsprodukten seines Materials Tetra- und Hexachlorverbindungen, Hexadekadien- und Hexadekatrien-Säuren entsprechend. Die quantitative Auswertung seiner Versuche deutete sogar auf recht beträchtliche Gehalte an diesen Stoffen, nämlich an Dien ca. 20%, an Trien ca. 10% der ungesättigten Hexadeka-Säuren. Über die Konstitution dieser Verbindungen liegt noch keine Arbeit vor.

Die Aufgabe, die Stellung der Doppelbindungen in den ungesättigten Hexadeka-Säuren zu bestimmen, erschien nicht einfach, weil nicht damit gerechnet werden durfte, daß jeder Sättigungsgrad durch nur eine Verbindung vertreten sei. Wechmann war nämlich aufgefallen, daß er beim Chlorieren der ungesättigten Oktadeka-Säuren des Rüböls unschwer scharf schmelzende, also offenbar einheitliche Di-, Tetra- und Hexachlorsäuren erhielt, daß dagegen die entsprechenden Hexadeka-Verbindungen auch nach intensiver Reinigung über einen größeren Bereich schmolzen (z.B. die Hexachlor-hexadekansäure über 6°, die Tetrachlor-hexadekansäure sogar über 19°), also uneinheitlich waren; die diesen Chlorprodukten zugrunde liegenden ungesättigten Stoffe mußten somit als Gemische von Isomeren gelten.

Dies wurde auch nahegelegt durch Betrachtungen über den Bau homologer ungesättigter Fettsäuren in Pflanzenölen. Vergleicht man zum Beispiel die einfach-ungesättigten Reihen, so findet man in der Regel die Doppelbindung zwischen dem neunten und dem zehnten C-Atom der Kohlenstoffketten, mithin in konstantem Abstand von der Carboxylgruppe:

$$CH_3-(CH_2)_m-CH=CH-(CH_2)_7-COOH\ .$$

In ihren höheren einfach-ungesättigten Fettsäuren (C_{20}, C_{22}) zeigen die Cruciferen jedoch das entgegengesetzte Bauprinzip, nämlich einen konstanten Abstand der Doppelbindung vom aliphatischen Kettenende:

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_n-COOH$$

(n = 9 bzw. 11) [1]. Eine hierhin gehörende Hexadekasäure (n = 5, also Hexadecen-(7)-säure) wurde indessen im Rüböl noch nicht nachgewiesen, dafür aber die in das erstgenannte Schema passende Hexadecen-(9)-säure (m = 5). Nimmt man an, daß bei den Rüböl-Fettsäuren beide Bauprinzipien zugleich vorliegen (mit der Einschränkung, daß das eine bei den niederen, das andere bei den höheren Gliedern entschieden überwiege), so sind bei den ungesättigten Hexadeka-Säuren Isomerengemische zu erwarten: Hexadecen-(7)-säure neben Hexadecen-(9)-säure, Hexadekadien-(7.10)-säure neben Hexadekadien-(9.12)-säure, Hexadekatrien-(7.10.13)-säure neben Hexadekatrien-(9.12.15)-säure [2]. Bei den Oktadeka-Säuren führen beide Schemata zu identischen Verbindungen (beispielsweise paßt die Ölsäure = Oktadecen-(9)-säure sowohl in die eine Gruppe mit m = 7 als auch in die andere mit n = 7), und damit wären Wechmanns Beobachtungen über die Einheitlichkeit der C_{18}- und Uneinheitlichkeit der C_{16}-Chlorverbindungen zwanglos erklärt. In diesen Zusammenhang gehört es auch, daß Schäpe (17) aus den ungesättigten C_{20}-Säuren des Rüböls keine scharf schmelzende Tetrachlor-arachinsäure gewinnen konnte [3].

Freilich mußte bei den ungesättigten Hexadekasäuren auch mit Isomeren anderer Art gerechnet werden. So lag der Verdacht auf ungesättigte Methyl-pentadekasäuren nahe, nachdem unter den gesättigten Fettsäuren des Rüböls verzweigte Vertreter gefunden worden waren (1, 60). Außerdem erschien es notwendig, die Substanz auf Gehalt an trans-Anteilen zu prüfen, da in den letztvergangenen Jahren häufig von nativen Ungesättigten mit trans-Konfiguration berichtet wurde und dabei in einigen Fällen sogar von gemeinsamem Vorkommen einander entsprechender Stereoisomerer, zum Beispiel von Angelica- und Tiglinsäure (cis- bzw. trans-2-Methyl-buten-(2)-säure) im Harz von Euryops floribundus (61) [4].

---

[1]) Mit diesem Bauprinzip ihrer höheren ungesättigten Fettsäuren stehen die Cruciferen nicht allein. Klenk und Bongard (62) fanden es auch bei den C_{20}- und C_{22}-Säuren aus Gehirnphosphatiden; ferner ist es bis C_{30} in Ximenia-Arten nachgewiesen (63, 64).

[2]) 1951 fanden Heyes und Shorland (65) die Hexadekatrien-(7.10.13)-säure in einem Öl aus Rapsblättern.

[3]) Inzwischen wies Fintelmann (2) in einer der vorliegenden Arbeit parallel laufenden Untersuchung die beiden genannten Bauprinzipien bei den Eikosa- und Dokosasäuren des Rüböls nach.

[4]) Daß die aufgefundene Tiglinsäure nicht natürlichen Ursprunges, sondern durch partielle Isomerisierung der Angelicasäure während der Aufbereitung des Ausgangsmaterials gebildet worden war, dürfte nach Versuchen von Cason und Kalm (66) über die Stabilität geometrisch-isomerer 2-Methyl-alken-(2)-säuren und ihrer Ester auszuschließen sein.

Wie in meiner früheren Arbeit (1) berichtet, hatte ich aus Methylestern von Rüböl-Fettsäuren die Hexadeka-Anteile durch Destillation herausgeschnitten; die Fraktionen zeigten die Jodzahlen 110 ··· 130. Von einigen wurden Ultrarot-Spektren angefertigt; aus der Absorption bei 10,4 μ war zu entnehmen, daß die ersten etwa 30% des Destillats frei von trans-Verbindungen waren, die später übergegangenen Fraktionen dagegen zeigten zunehmend trans-Gehalt bis über 10%. Der Anstieg erklärt sich daraus, daß trans-Ester etwas höher sieden als die cis-Isomeren und sich daher zum Ende einer Destillation anreichern.

Insgesamt standen mir an homologenfreien Hexadeka-Estern 55,4 g mit der durchschnittlichen Jodzahl 115 zur Verfügung. Davon wurden 45,8 g in mehreren Chargen nach Andreas (4) mit Quecksilber(II)-acetat in Methanol umgesetzt und an Kieselgel chromatographiert; die gesättigten Anteile wurden mit Benzol, die Monoen-Addukte mit Diäthyläther, die Dien- und die Trien-Addukte zusammen mit Methanol + 5% Eisessig eluiert. Nach Regeneration der ungesättigten Ester waren die eingesetzten 45,8 g aufgetrennt in:

2,0 g Gesättigtes (JZ 0,3; theor. 0,0),
35,5 g Monoen (JZ 94,6; theor. 94,57),
6,8 g Polyen (JZ 229,2; theor. für Dien: 190,57, für Trien: 288,03);
1,5 g Verlust (entspr. 3,3 %).

Aus dem Gas-Chromatogramm der Polyen-Ester ergab sich, daß sie aus 5% Monoen, 50% Dien und 45% Trien bestanden. Unter Einschluß des rein abgeschiedenen Monoens folgte somit als Zusammensetzung der gesamten ungesättigten Hexadeka-Säuren: 85% Monoen, 8% Dien, 7% Trien.

Die gesättigten Anteile wurden nicht weiter bearbeitet. Die Untersuchung des Polyens wird S. 37 ff. beschrieben.

I. Einfach-ungesättigte Hexadeka-Säuren

1. Trennung der Hexadecenester in die Stereoisomeren

Das Ultrarot-Spektrum der Monoenester zeigte etwa 5% Gehalt an trans-Verbindungen. Diese wurden nach dem Verfahren von Andreas abgetrennt; über die Einzelheiten des Weges ist S. 78 ff. ausführlich berichtet. Im Endergebnis waren die eingesetzten 35,5 g Monoenester aufgeteilt in:

32,6 g reine cis-Ester (JZ 94,5; Fp −45 ··· −41 °C),
1,3 g reine trans-Ester (JZ 94,4; Fp −12 ··· −11,8 °C),
0,8 g ungetrennte Zwischenläufe;
0,8 g Verlust (entspr. 2,5 %).

2. Konstitution der cis-Hexadecenester

Wie zu Anfang dieses Kapitels schon erwähnt, wurde damit gerechnet, daß unter den Hexadecenestern auch verzweigte Isomere, insbesondere 14-Methyl-pentadecensäure-ester, gefunden werden könnten. Grundsätzlich standen zwei Nachweiswege zur Wahl:

a) Weil verzweigte Ester etwas niedriger sieden als normalkettige desselben Molekulargewichts, konnte man die gesamte Hexadecenfraktion in einer hochwirksamen Ringspaltsäule destillieren, wobei sich die verzweigten Ester in den zuerst übergehenden Anteilen anreichern und beim Wiederholen des Verfahrens rein gewinnen lassen sollten; durch Oxydation nach v. Rudloff war die Konstitution dann leicht zu bestimmen.

b) Man spaltete die Monoenester als Gesamtkomplex und untersuchte die Spaltstücke auf verzweigte Vertreter.

Aus folgenden Gründen wählte ich den zweiten Weg: Dampfdruckkurven der in Rede stehenden Hexadecenester waren nicht bekannt, und deswegen konnten die günstigsten Destillationsbedingungen nicht im voraus abgeschätzt werden. Dieser Mangel störte um so mehr, als es kein einfaches Mittel gab, die destillative Anreicherung festzustellen; die Gas-Chromatographie, die heute solche Aussagen liefern könnte, war zur Zeit dieser Untersuchung noch nicht hinreichend entwickelt. Spaltete man aber zuerst das Gemisch unverzweigter und verzweigter Ungesättigter, so erhielt man niedere Moleküle, deren Eigenschaften stärker differierten, die also leichter zu trennen und zudem als gesättigte Substanzen stabiler waren. Auf Destillation war indessen auch hier nicht zu verzichten, da die verzweigten Spaltstücke vielleicht in so geringen Konzentrationen vorlagen, daß sie neben den normalen ohne vorherige Anreicherung nicht nachgewiesen werden konnten.

Nach dieser Überlegung wurde die Konstitution der cis-Hexadecenester folgendermaßen aufgeklärt.

a. Spaltung nach v. Rudloff

7,86 g (29,3 mMol) cis-Ester wurden in 3 l tert.-Butanol[1]) gelöst; dann wurden 5 l wäßriger 0,035-n Kaliumcarbonatlösung und 2 l Perjodat-Permanganat-Reagens (enthaltend 41,7 g [195 mMol, entspr. 170 % d.Th.] Natriummetaperjodat und 0,8 g Kaliumpermanganat) hinzugefügt. Nach drei Stunden Stehen bei Raumtemperatur wurde die Mischung durch Einleiten von Schwefeldioxyd entfärbt; dann wurde mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht, vom ausgeschiedenen Mangandioxyd-hydrat abgesaugt und bei 60 °C/12 Torr auf 2 l eingeengt. Nach Erkalten wurde zweimal ausgeäthert, mit 150 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure angesäuert und dreimal mit je 1 l Äther ausgezogen; diese Extrakte nun wurden vereinigt, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.

---

[1]) Das tert.-Butanol wurde über eine Füllkörpersäule rektifiziert; die benutzte Mittelfraktion destillierte innerhalb 0,5 °C.

Nach vorsichtigem Abdestillieren des Äthers auf dem Wasserbad (bis 70 °C) wurde der ölige Rückstand von Mono- und Dicarbonsäuren noch warm mit 30 ml Benzin (Kp 70 ··· 90 °C) versetzt, wobei sich reichlich Kristalle von Dicarbonsäuren ausschieden, die sich beim Abkühlen auf Raumtemperatur noch erheblich vermehrten. Mit dem abdestillierten Äther – je 1 l – wurde die schwefelsaure Lösung noch weitere Male ausgezogen; die wie oben aufgearbeiteten Extrakte hinterließen erst beim neunten Mal keinen Spaltsäuren-Rückstand mehr. Die aus den Benzinlösungen gewonnenen Dicarbonsäuren wurden abfiltriert und dreimal mit je 5 ml Benzin gewaschen. Eine weitere Menge von Kristallen wurde durch Aufbewahren der Mutterlaugen bei −50 °C über Nacht erhalten. Danach waren Dicarbonsäuren im Filtrat papierchromatographisch nicht mehr nachzuweisen.

Um die Monocarbonsäuren – insbesondere evtl. vorhandene niedermolekulare Vertreter – aus der Benzinlösung möglichst verlustlos zu gewinnen, wurde zunächst das hochsiedende Lösungsmittel durch ein leichtflüchtiges ersetzt. Die Säuren wurden durch 15 Minuten Schütteln der Benzinphase mit 30 ml methanolischer Natriummethylatlösung in Seifen verwandelt. Nach Zufügen von 30 ml Wasser wurde das ausgeschiedene Benzin abgetrennt, die methanolische Phase bei 50 °C/10 Torr eingedampft und der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen. Die Seifenlösung wurde zweimal ausgeäthert, mit halbkonzentrierter Schwefelsäure angesäuert und dann mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach Waschen mit einer gesättigten Natriumchloridlösung, Trocknen mit Natriumsulfat und vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieben 3,81 g Monocarbonsäuren.

b. Qualitative Untersuchung der Spaltprodukte

An Dicarbonsäuren waren insgesamt 5,12 g angefallen. Das Papierchromatogramm zeigte als Hauptbestandteil D9, ferner D7 und in geringer Menge eine dritte Komponente, die nach ihrem R_f-Wert verschleppte Essigsäure oder eine höhere Dicarbonsäure war. Als dieser Stoff sich im Hochvakuum bei Raumtemperatur nicht verflüchtigte, wurde eine Probe des Kristallisats im Horizontalrohr destilliert. Das Ergebnis ist in Abb. 2 graphisch dargestellt; die Schmelzpunkte der Fraktionen ließen klar drei Maxima erkennen. Nach Chromatogramm und Mischschmelzpunkt mit authentischer Substanz war die leichtflüchtige Verbindung Heptan-disäure, die mittlere Nonan-disäure; die schwerflüchtige, die praktisch denselben R_f-Wert wie Essigsäure hatte, wurde als Hendekan-disäure identifiziert.

Das Papierchromatogramm der Monocarbonsäuren zeigte vorherrschend M7, ferner M9 und M2 sowie sehr wenig M5, außerdem noch Spuren von Dicarbonsäuren.

Aus beiden Chromatogrammen folgte übereinstimmend, daß die Hexadecenester mindestens die Isomeren Δ7, Δ9 und Δ11 enthielten, und zwar zum größten Teil Δ9, dann Δ7 und wenig Δ11.

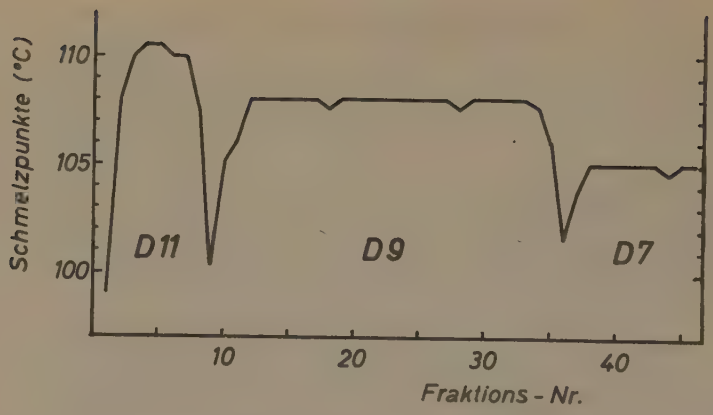


Abb. 2. Rohrdestillation der Spalt-Dicarbonsäuren aus cis-Hexadecensäure-methylester

Einsatz	35 mg	Wasserstoffverbrauch,	
Rohrlumen	4 mm	bezogen auf Normaldruck	70 ml/h
Pumpendruck	0,1 Torr	Ofentemperatur	150 ⟶ 130 °C

c. Quantitative Bestimmung der Spaltprodukte

Nunmehr wurden 3,10 g der Monosäuren und 3,03 g der Disäuren mit 2-proz. methanolischer Salzsäure verestert. Nach vorsichtigem Eindampfen der mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschenen, mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösungen hinterblieben 3,46 g Monosäureester bzw. 3,43 g Disäureester (jeweils ca. 98% Ausbeute). Beide Substanzen wurden unter Zugabe eines Treibmittels in der von Kuchenbuch (7) beschriebenen Mikrosäule destilliert. Entsprechend den Isomeriemöglichkeiten $\Delta 2 \cdots \Delta 15$ war als höchste Spalt-Monosäure M 14, als höchste Dicarbonsäure D15 denkbar; deswegen wurde als Treibmittel den Monocarbonsäureestern Palmitinsäure-methylester, den Disäureestern Ölsäure-methylester (der etwas höher siedet als Pentadekan-disäure - dimethylester und von diesem leicht abzutrennen ist) zugesetzt. In den folgenden Tabellen sind Verlauf und Ergebnis der beiden Destillationen zusammengestellt; die Komponenten der Fraktionen wurden papier- und gas-chromatographisch ermittelt.

α) Destillation der Dimethylester der Spalt-Dicarbonsäuren

Eingesetzt: 3,41 g. Bis zur 5. Fraktion wurde bei 11 Torr destilliert (Stickstoff durch Kapillare im Nebenschluß); dann wurden zum Blasenrückstand 1,1 g Ölsäure-methylester gegeben und die Destillation bei 1 Torr fortgesetzt.

Fraktion	Siedetemp.	Gewicht	JZ	Zusammensetzung (g)				
	°C	g		D 7	D 9	D 11	X	Öls.
Falle		-	-	-	-	-	-	-
1–2	116	0,34	-	0,34	-	-	-	-
3	116–139	0,21	-	0,16	0,05	-	-	-
4–5	139	0,50	-	-	0,50	-	-	-
6–7	107	1,34	-	-	1,34	-	-	-
8	107–108	0,46	-	-	0,32	-	0,14	-
9	108–112	0,32	-	-	0,12	-	0,20	-
10	112–139	0,21	-	-	-	0,13	0,08	-
11	139–152	0,12	76	-	-	0,01	-	0,11
12	152	0,15	85	-	-	-	-	0,15
		3,65		0,50	2,33	0,14	0,42	0,26
mMol Dimethylester, erhalten				: 2,66	10,77	0,57	-	-
" " , ber. a. gesamte Spalt-Dicarbonsäuren				: 4,61	18,68	0,99	-	-

Mit 3,39 g waren die eingesetzten Spaltsäureester praktisch verlustlos wiedergewonnen. Als Spaltstückderivate traten nur die Ester D7, D9 und D 11 auf, entsprechend den Hexadecen-Isomeren Δ7, Δ9 und Δ11. Davon war Δ11 nach den früher entwickelten Überlegungen (S. 27 f.) nicht erwartet; jedoch konnte dieser Befund dadurch gestützt werden, daß bei der anschließend zu beschreibenden Monocarbonsäureester-Destillation das zu 16 Kohlenstoffatomen ergänzende Spaltstück M5 erschien.

Die Substanz X konnte gas-chromatographisch weder als Mono- noch als Dicarbonsäureester identifiziert werden. Durch Verseifen eines Anteils der Fraktion 9 und Ausäthern der Seifenlösung wurde gefunden, daß es sich um einen Neutralstoff handelte; von näherer Untersuchung wurde abgesehen.

β) Destillation der Methylester der Spalt-Monocarbonsäuren

Eingesetzt: 3,44 g. Bis zur 11. Fraktion wurde bei 100 Torr destilliert (Stickstoff durch Nebenschlußkapillare); hiernach wurden zum Blasenrückstand 1,3 g Palmitinsäure-methylester gegeben und die Destillation bei 10 Torr fortgesetzt.

Die folgende Tabelle zeigt den Verlauf und das Ergebnis der Destillation. Nicht aufgeführt sind die nur gas-chromatographisch nachgewiesenen Spuren von Estern anderer Monocarbonsäuren (M 6, M 8, M 10), die mangels der zu 16 C-Atomen ergänzenden Gegenstücke (D 10, D8, D6) nicht als echte Spaltsäuren, sondern als sekundäre Abbauprodukte zu werten waren.

Fraktion	Siedetemp.	Gewicht	Zusammensetzung (g)							
	°C	g	M 2	Mi4	M 5	M 7	M 9	D 7	D 9	M 16
Falle		0,48	0,36	0,10	0,02	-	-	-	-	-
1	 114	0,10	-	-	0,02	0,08	-	-	-	-
2–6	114–115	1,88	-	-	-	1,88	-	-	-	-
7	115–120	0,06	-	-	-	0,06	-	-	-	-
8	120–146	0,05	-	-	-	0,03	0,02	-	-	-
9–11	146–152	0,45	-	-	-	-	0,45	-	-	-
12	 98	0,16	-	-	-	-	0,16	-	-	-
13	98–120	0,04	-	-	-	-	0,01	0,03	-	-
14	120–145	0,06	-	-	-	-	0,01	0,02	0,03	-
15	145–160	0,05	-	-	-	-	0,01	-	0,04	-
16	160–175	0,06	-	-	-	-	-	-	0,01	0,05
17	175–190	0,16	-	-	-	-	-	-	-	0,16
		3,55	0,36	0,10	0,04	2,05	0,66	0,05	0,08	0,21
mMol Methylester, erhalten					:	0,34	14,22	3,83	0,27	0,37	-
" " " , ber. auf gesamte Spalt-Monocarbonsäuren					:	0,43	17,93	4,83	0,34	0,47	-

d. Auswertung der Destillationsergebnisse

Zunächst sei hervorgehoben, daß (mit Ausnahme der aus dem tert.-Butanol stammenden i-Buttersäure) alle gefundenen Spaltsäuren normalkettig sind. Insbesondere waren die erwarteten Verbindungen 5-Methyl-hexansäure und 7-Methyl-oktansäure auch nicht spurenweise zu entdecken. Die der im Rüböl gefundenen 14-Methyl-pentadekansäure (1) entsprechenden Ungesättigten 14-Methyl-pentadecen-(7)- und -(9)-säure waren in der hier untersuchten Rüböl-Hexadekafraktion also nicht vorhanden [4]).

Summiert man die durch die beiden Destillationen insgesamt nachgewiesenen molaren Mengen von Spalt-Carbonsäuren, so ergibt sich folgende Aufstellung:

M 5	0,43	mMol	D 11	0,99	mMol
M 7	17,93	"	D 9	19,15	"
M 9	4,83	"	D 7	4,95	"

[4]) Sicherheitshalber untersuchte ich die Beständigkeit reiner gesättigter verzweigter Fettsäuren gegen das Perjodat-Permanganat-Reagens an den Beispielen 5-Methyl-hexansäure und 14-Methyl-pentadekansäure; beide blieben unverändert.

Hiervon ergänzen sich zu 16 Kohlenstoffatomen die Paare D7 – M9, D9 – M7, D11 – M5. Die einander entsprechenden Zahlenwerte stimmen gut überein, wenn man berücksichtigt, daß von den leichtflüchtigen Monoestern beim Aufarbeiten etwas verlorengegangen war.

Die analysierten Hexadecenester bestanden also aus den Isomeren Δ7, Δ9 und Δ11. Ihre Anteile wurden aus den Werten für D7, D9 und D11 berechnet. Da je Mol gespaltenen ungesättigten Esters ein Mol jedes Spaltstückes entsteht, gilt

$$\Delta 7 : \Delta 9 : \Delta 11 = D7 : D9 : D11$$
$$= 4{,}95 : 19{,}15 : 0{,}99 .$$

Die hier untersuchte Fraktion von cis-Hexadecenestern aus Rüböl-Fettsäuren setzte sich demnach wie folgt zusammen:

20% n-Hexadecen-(7)-säure-methylester,
76% " -(9)- " " ,
4% " -(11)- " " .

Das Auftreten von d r e i stellungsisomeren Hexadecensäuren überraschte zunächst. Daß die Doppelbindung in Δ9- und in Δ7-Stellung vorkam, war verständlich, denn dies entsprach den Bauprinzipien der Δ9- und der Δ(ω-9)-Reihe. Für die Stellung Δ11 aber war noch keine Analogie bekannt; später, als ein gesamter Blick über alle homologen und isomeren Monoene der Rüböl-Fettsäuren gewonnen war, erschien auch diese Verbindung leicht erklärlich (s. S. 64 ff.).

3. Konstitution der trans-Hexadecenester

Da die cis-Ester ausschließlich geradkettig gefunden waren, konnte für die trans-Ester dasselbe angenommen werden; die hier verfügbare Substanzmenge hätte für eine so intensive Untersuchung auch nicht ausgereicht. Deshalb dürfte das folgende Vorgehen ein genügend genaues Bild von der Zusammensetzung der trans-Hexadecenester gegeben haben.

160 mg trans-Ester wurden, wie oben für die cis-Ester beschrieben, nach v. R u d l o f f gespalten. Papierchromatogramme zeigten an Monosäuren M5, M7 und M9 (vorwiegend M7), an Disäuren D7, D9 und D11 (vorwiegend D9). Die mit Hilfe von Petroläther abgeschiedenen Dicarbonsäuren wurden in 15 ml n-Butanol/Chloroform 1:99 (V:V) gelöst; von dieser Lösung wurden je 2 ml über Kieselgelsäulen (je 5 g) getrennt, die mit 2 m K_2HPO_4 / 2m KH_2PO_4 3:7 (V:V) auf pH 6,5 gepuffert waren. Die Elute wurden in Fraktionen zu je 10 ml aufgefangen und mit einer 0,03-n methanolischen Natriummethylat-Lösung aus einer Mikrobürette titriert.

In der Abb. 3 ist der Verlauf einer derartigen Trennung dargestellt; in dem Diagramm sind die zum Neutralisieren der Elutfraktionen benötigten

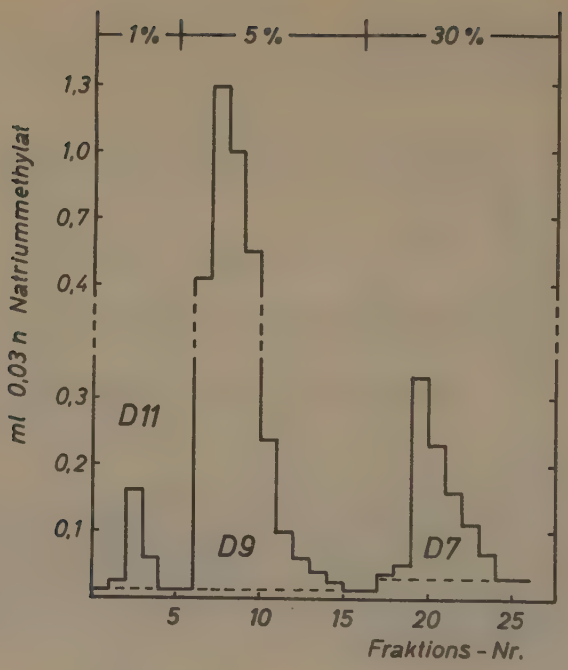


Abb. 3. Chromatographische Trennung der Spalt-Dicarbonsäuren aus trans-Hexadecenester

Phosphatpuffer pH 6,5 auf Kieselgel. %-Angaben am oberen Rand = Gehalte der n-Butanol/Chloroform-Mischungen an n-Butanol in Vol.-%. Die waagerechten, unterbrochenen Linien bei 0,011 bzw. 0,033 ml Natriummethylat-Lösung bezeichnen den Blindwert der Eluentien. Aus Raumgründen wechselt der Ordinatenmaßstab oberhalb 0,3 ml.

Mengen Lauge gegen die Fraktionen aufgetragen. Es wurden im Mittel verbraucht: für D7 0,758 ml, für D9 3,530 ml, für D11 0,213 ml.

Die untersuchte Fraktion von trans-Hexadecenestern aus Rüböl-Fettsäuren zeigte demzufolge die Zusammensetzung:

17 % n-Hexadecen-(7)-säure-methylester,
78 % " -(9)- " "
5 % " -(11)- " "

Im Rahmen der Genauigkeit der hier verwandten Methodik stimmen die Werte für die trans-Säuren mit denen für die cis-Isomeren überein.

II. Mehrfach-ungesättigte Hexadeka-Säuren

1. Trennung der Polyenester nach dem Sättigungsgrad

Andreas (4b) trennte Linolsäure- und Linolensäure-methylester durch Chromatographieren der Quecksilber-Addukte an Kieselgel; das Dien-Addukt ließ sich mit Acetessigester/n-Butanol 1:1 eluieren, das Trien-Addukt mit Methanol + 5% Eisessig. Hierbei erwies es sich als unerläßlich, nach der Fraktion des Dien-Addukts einen Zwischenlauf abzusondern, damit das Trien-Addukt rein anfiel. Gelegentlich beobachtete Andreas eine Störung dieses Trennungsganges, die wahrscheinlich auf Folgeprodukte des Acetessigesters zurückging; die Jodzahl der aus der Zwischenfraktion regenerierten ungesättigten Ester war dann nämlich auffallend niedrig. Trotz dieser beiden Unvollkommenheiten des Verfahrens erschien es mir als das für meine Zwecke am besten geeignete.

Es war vorauszusehen, daß die stärker polaren Hexadeka-polyenester-Addukte fester am Kieselgel haften, sich also schwerer eluieren lassen würden. Tatsächlich brauchte ich bis zum Übergang auf Trien dreimal so viel Laufmittel, wie für C_{18} vorgeschrieben. Auch war die Grenze weniger scharf und wegen der Folgeprodukte des Acetessigesters nur ungefähr zu erkennen. Immerhin fielen drei Dien-Fraktionen mit den Jodzahlen 185,6 – 189,3 – 189,6 (Hexadekadiensäure-methylester theor. 190,57) an, und aus dem letzten, mit Methanol/Eisessig abgelösten Addukt wurde nach Reinigen durch Gegenstromverteilung zwischen n-Heptan und 95-proz. Methanol ein Trien mit der Jodzahl 276,4 (Hexadekatriensäure-methylester theor. 288,03) gewonnen.

Inzwischen hatte Morgenstern (5) die Säulenchromatographie der Quecksilberaddukte in mehreren Punkten wesentlich verbessert; insbesondere war hierbei die Verwendung des unstabilen Acetessigesters fortgefallen. Nach diesem Verfahren gelang die Trennung der Hexadeka-polyene vorzüglich: Aus 0,55 g Estergemisch wurden (außer Spuren von Monoen) 0,19 g Dien (JZ 189), 0,06 g Zwischenlauf (JZ 200) und 0,26 g Trien (JZ 286) erhalten. Diese Trennung ist in (5) beschrieben [1]).

2. Konstitution der Hexadekadienester

Das Ultrarot-Spektrum der Dienester zeigte eine geringe trans-Absorption bei 10,4 μ; die Trennung der Stereoisomeren wäre in Anbetracht der verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten kaum durchzuführen gewesen, sie war nach dem bei den Monoenestern erhaltenen Ergebnis auch unnötig.

Da Polyene das Permanganat sehr viel schneller verbrauchen, als es unter den Bedingungen der Spaltung von Monoenen regeneriert wird, empfiehlt v. Rudloff, das Oxydans vorzulegen und die Lösung des Polyens portionsweise zuzugeben. Nun müßte das Oxydans hier – entsprechend der größeren

---

[1]) Herrn K. Morgenstern danke ich dafür, daß er die Trennung der Hexadeka-polyenester durchführte.

Zahl von Doppelbindungen – mehr Natriummetaperjodat und Kaliumcarbonat enthalten. Aber wenn man das v.-Rudloff-Reagens an diesen beiden Salzen anreichert, dann fallen alsbald kristalline, perjodathaltige Niederschläge (vielleicht Kaliummetaperjodat oder Natrium-hydrogen-orthoperjodate). Da v. Rudloff für die Spaltung der Polyene keine detaillierte Arbeitsvorschrift angibt, wählte ich folgende Form, bei der das Natriummetaperjodat im Maße seines Verbrauches ergänzt sowie die Konzentrationen an tert.-Butanol und Kaliumpermanganat aufrechterhalten wurden.

In einem 250-ml-Walter-Kolben befanden sich 15 ml tert.-Butanol, 25 ml Wasser mit 80 mg Kaliumcarbonat und 10 ml v.-Rudloff-Reagens, in einem Tropftrichter 60 mg (0,23 mMol) Hexadekadienester in 15 ml tert.-Butanol sowie 10 ml Wasser mit 80 mg Kaliumcarbonat, in einem zweiten Tropftrichter 10 ml v.-Rudloff-Reagens und 300 mg Natriumperjodat in 15 ml Wasser. Unter mechanischem Rühren wurde der Inhalt beider Tropftrichter binnen 1,5 Stunden gleichzeitig in den Walter-Kolben gegeben[1]). Nach 3 Stunden Stehen bei Raumtemperatur wurde wie bei Monoenester-Spaltungen auf Mono- und Dicarbonsäuren aufgearbeitet.

Das Papierchromatogramm der Disäuren zeigte D7 und D9 (mehr D7 als D9; D11 fehlte im Unterschied zu den Hexadecen-Spaltungen völlig). An Monosäuren fanden sich M2 (vgl. S. 23f.), M4 und M6. Die Spaltstücke deuteten also lediglich auf die Isomeren Δ7.10- und Δ9.12-Hexadekadienester.

Zur quantitativen Bestimmung wurden 21,1 mg der Dicarbonsäuren an einer Säule von 6 g Kieselgel, das mit Phosphatpuffer pH 6,5 (2 m K_2HPO_4 / 2 m KH_2PO_4 3:7) imprägniert war, chromatographiert. An Natriummethylatlösung wurden beim Titrieren der D9-Elute 1,435 ml, der D7-Elute 2,546 ml verbraucht. Mithin setzten sich die untersuchten Dienester zusammen aus

64 % n-Hexadekadien-(7.10)-säure-methylester und
36 % " -(9.12)- " " .

3. Konstitution der Hexadekatrienester

Hier wurden insbesondere das Δ 7.10.13- und das Δ 9.12.15-Isomere erwartet. Von diesen war das letzte wegen einer schwachen, aber deutlichen Vinylbande im Ultrarot-Spektrum als wahrscheinlich anzusehen, und zwar in einer Konzentration von etwa 5%.

Die Spaltung nach v. Rudloff wurde mit 62,3 mg (0,23 mMol) des von Herrn Morgenstern isolierten Präparates (JZ 286; theor. 288) nach der für die Dienester beschriebenen „Zutropfmethode" durchgeführt, freilich mit entsprechend mehr Perjodat und Carbonat.

---

[1]) Manchmal färbten sich Polyen-Spaltansätze tief braunrot durch Ausscheidung von kolloidem Mangandioxyd-hydrat. In solchen Fällen wurde das pH der Lösung durch Carbonat-Zusatz etwas erhöht und noch Permanganat nachgegeben.

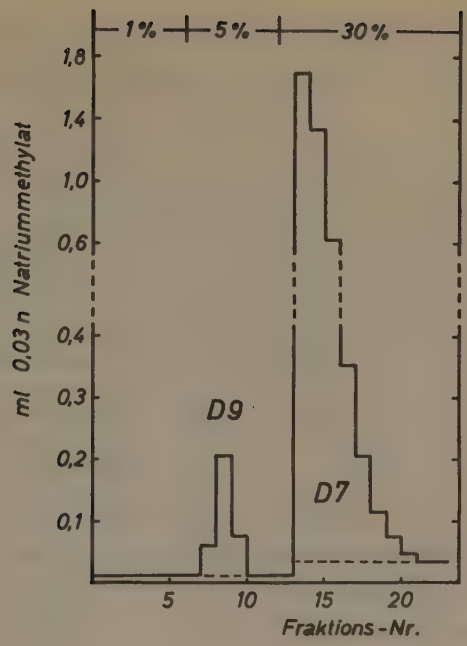


Abb. 4. Chromatographische Trennung der Spalt-Dicarbonsäuren aus Hexadekatrienester

Phosphatpuffer pH 6,5 auf Kieselgel. %-Angaben am oberen Rand = Gehalte der n-Butanol/Chloroform-Mischungen an n-Butanol in Vol.-%. Die waagerechten, unterbrochenen Linien bei 0,011 bzw. 0,033 ml Natriummethylat-Lösung bezeichnen den Blindwert der Eluentien. Aus Raumgründen wechselt der Ordinatenmaßstab oberhalb 0,4 ml.

Das Papierchromatogramm der Dicarbonsäuren zeigte D7 und wenig D9. Monosäuren fielen in nur sehr geringer Menge an; das Chromatogramm ließ M3 erkennen und das unspezifische M2 (s. S. 23 f.), ferner etwas M6 und Spuren M8, beide nur als Decarboxylierungsprodukte der genannten Disäuren erklärbar (vgl. S. 24 f.).

Die Dicarbonsäuren wurden in 5 ml n-Butanol/Chloroform 1 : 99 gelöst; von dieser Lösung wurden 2 ml über 6 g Kieselgel, das mit Phosphatpuffer pH 6,5 imprägniert war, getrennt (Abb. 4). Es wurde gefunden:

D7 äquiv. 4,131 ml 0,03 n $NaOCH_3$, entspr. 123,9 µäqu D7,
D9 " 0,297 " " " , " 8,9 " D9.

Die Hexadekatrienester setzten sich demnach zusammen aus

93 % n-Hexadekatrien-(7.10.13)-säure - methylester und
7 % " -(9.12.15)- " " .

Als das von Herrn Morgenstern isolierte reine Trien-Präparat noch nicht zur Verfügung stand, versuchte ich, die Zusammensetzung der Trien-Ester durch indirekte Analyse zu bestimmen. Hierzu wurden 69,0 mg (0,26 mMol) Polyen - Ester der Jodzahl 229,2 – nach dem Gas - Chromatogramm 5% Monoen, 50% Dien, 45% Trien – nach der „Zutropfmethode" gespalten. Der in Petroläther (Kp 60 ··· 70 °C) bei – 50 °C unlösliche Anteil der Spaltsäuren wurde in 20 ml n-Butanol/Chloroform 1 : 99 gelöst; von dieser Lösung wurden je 2 ml über Säulen von 4 g Kieselgel, das mit Phosphatpuffer pH 6,5 imprägniert war, chromatographiert. Es wurde im Mittel gefunden:

D7 äquiv. 1,026 ml 0,03 n $NaOCH_3$, entspr. 30,8 µäqu D7
D9 " 0,355 " " " , " 10,7 " D9
Gesamt 41,5 µäqu D7 + D9

Dieses Ergebnis wurde wie folgt ausgewertet:

Bekannt war:

1. Die 41,5 µäqu D7 + D9 waren nach der Zusammensetzung des gespaltenen Estergemisches (s.o.) aufzugliedern in

   2,1 µäqu D7 + D9 aus Monoen-Estern,
   20,7 " D7 + D9 " Dien-Estern,
   18,7 " D7 + D9 " Trien-Estern.

2. D7 und D9 aus Monoen-Estern standen nach S. 35 im Molverhältnis 20 : 76. Von den 2,1 µäqu D7 + D9 waren demzufolge 0,4 µäqu D7 und 1,7 µäqu D9.

3. D7 und D9 aus Dien-Estern standen nach S. 38 im Molverhältnis 64 : 36. Von den 20,7 µäqu D7 + D9 waren also 13,3 µäqu D7 und 7,5 µäqu D9.

Damit waren als Spaltsäuren des Trien-Anteils aufzufassen:

30,8 – 0,4 – 13,3 = 17,1 µäqu D7 und
10,7 – 1,7 – 7,5 = 1,5 µäqu D9 .

Hieraus folgte als Zusammensetzung des Triens:

92 % n-Hexadekatrien-(7.10.13)-säure - methylester,
8 % " -(9.12.15)- " " .

In Anbetracht der geringeren Genauigkeit, die indirekten Analysen allgemein eigen ist, stimmt dieses Ergebnis mit den obigen, später auf direktem Wege gewonnenen Werten gut überein.

Bei der Deutung der Analysenergebnisse ist bisher stillschweigend vorausgesetzt worden, daß die erhaltenen Dicarbonsäuren dem Ende der ursprünglichen Fettsäurekette entsprächen, das die Carboxylgruppe trug. Nach den Ausführungen auf S. 24 wäre es indessen auch möglich, daß höhere Dicarbonsäuren durch oxydative Spaltung entstehen, wenn in der ungesättigten Fettsäure zwischen zwei Doppelbindungen ein längeres Kettenstück liegt. Zum Beispiel könnte Azelainsäure sich nicht nur aus △9.12-, sondern auch aus △3.12 - Hexadekadiensäure gebildet haben, oder Pimelinsäure nicht nur aus △7.10.13-, sondern auch aus △3.10.13- oder △3.6.13-Hexadekatriensäure. Derartige Verbindungen waren nach den bisher an natürlichen mehrfach-ungesättigten Fettsäuren beobachteten Regelmäßigkeiten nicht wahrscheinlich. Gleichwohl erschien es mir interessant, einen Weg zu erproben, der das Fehlen von △3-Polyenen rein analytisch sicherstellte. Die folgende Arbeitsweise erwies sich als zweckdienlich:

0,5 g monoenfreie Hexadeka-polyenester (JZ 237) wurden mit Lithiumalanat zu den Alkoholen reduziert und diese über ihre Natrium-Verbindungen mit Methyljodid veräthert. Das Methyläther-Gemisch zeigte die Jodzahl 248,5 (erwartet 250) und wurde nach v. Rudloff gespalten. In dem Spaltprodukt waren keine Dicarbonsäuren zu finden, insbesondere weder Pimelin- noch Azelainsäure.

Damit war die Abwesenheit von △3-Polyenen nachgewiesen, denn aus solchen Verbindungen hervorgegangene Methyläther hätten diese Spaltsäuren liefern müssen.

UNTERSUCHUNG DER RÜBÖL-FETTSÄUREN $C_6 \cdots C_{15}$ UND C_{17}

Die vorliegende Arbeit erfuhr wesentliche Erweiterungen durch zwei Beobachtungen, die mit den bisher geläufigen Vorstellungen über die Arten natürlicher Pflanzen-Fettsäuren nicht übereinstimmten.

Die erste war folgende: Beim Isolieren der ungesättigten Hexadekaester waren Vor- und Nachläufe erhalten worden, die nach Siedepunkt, Verseifungszahl und Gas-Chromatogramm fast rein C_{15} bzw. C_{17} waren. Darüber hinaus zeigten die relativ hohen Jodzahlen (um 50 bzw. 95), daß hier zu einem erheblichen Teil Ungesättigte vorlagen. Gerade diese letzten aber waren bedeutsam als Vertreter einer in Pflanzenfetten bislang noch nicht gefundenen Verbindungsklasse, nämlich ungesättigter Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffzahl.

Während an Heptadeka-Fraktionen eine genügende Menge – 2,8 g – zur Verfügung stand, traf dies bei den Pentadeka-Estern nicht zu. Deswegen griff ich auf ein Gemisch von Hexadeka-Vorläufen zurück, die bei den früher (1) beschriebenen Destillationen von Methylestern aus Rüböl-Fettsäuren angefallen waren und im Nachlauf noch Pentadeka-Ester enthalten mußten.

Von dieser Substanz lagen 123 g vor. Sie wurden nach Verseifen von 18,4 g Neutralstoffen befreit. Die zurückgewonnenen, im Hochvakuum destillierten Ester – 99,3 g – zeigten die Jodzahl 18,2 und wurden zunächst in einer Spiralbandsäule nach Klippel (67) getrennt. Dabei wurden die tiefsiedenden Anteile (bis C_{10}) bei 12 Torr in Stickstoffatmosphäre abgetrieben und aus der Vorlage entnommen; dann wurde Palmitinsäure-methylester – 10 g – zum Blasenrückstand gegeben und die Destillation bei 0,5 Torr fortgesetzt. Von den Fraktionen wurden die Jodzahlen bestimmt und Gas-Chromatogramme [1]) angefertigt; so ergaben sich die Bestandteile nach der Kohlenstoffzahl und dem Sättigungsgrad und damit die Zusammensetzung der gesamten hier untersuchten niederen Rüböl-Fettsäuren (ungesättigte Anteile als Monoene gerechnet). Die folgenden beiden Tabellen unterrichten über Verlauf und Ergebnis dieser Destillation (Destillation A) [2]).

---

[1]) Herrn H. Oertel danke ich für die zahlreichen Gas-Chromatogramme, mit denen er meine Arbeit unterstützte.

[2]) Die Angaben in der Spalte „C-Zahl" der nachstehenden Tabellen beziehen sich auf die den Estern zugrunde liegenden Carbonsäuren.

Destillation A

Fraktion	Druck	Siedetemp.	Gewicht	Jodzahl	Zusammensetzung	
	Torr	°C	g		C - Zahl	Gew.-Verh.
Falle a	12		2,76	11,3	6, 7, 8	2 : 5 : 5
1		 82	4,96	5,0	6, 7, 8	2 : 8 : 90
2		82 – 88	6,10	3,4	8	
3		88 – 100	4,94	15,2	8, 9	1 : 1
4		100 – 110	5,74	20,7	9, 10	1 : 1
5		110 – 116	1,82	27,3	10, 11	8 : 1
Falle b	0,5		3,51	30,8	9, 10, 11	1 : 4 : 1
6		 78	1,08	18,0	10, 11	2 : 3
7		78 – 85	1,29	36,6	11, 12	12 : 1
8		85 – 89	3,45	28,6	11, 12	3 : 7
9		89 – 92	4,06	20,0	11, 12	5 : 95
10		92	4,36	11,8	12	
11		92	3,17	8,3	12	
12		92 – 94	1,45	9,6	12	
13		94 – 98	1,43	13,6	12, 13	9 : 1
14		98 – 106	4,10	27,7	12, 13, 14	2 : 20 : 3
15		106 – 109	4,50	24,2	13, 14	1 : 3
16		109	1,08	44,1	13, 14	2 : 9
17		109 – 112	4,64	30,3	14	
18		112	4,60	15,6	14	
19		112	5,25	7,8	14	
20		112	4,39	5,2	14	
21		112 – 117	7,24	6,0	14, 15	98 : 2
22		117 – 127	2,40	19,5	15	
23		127 – 133	2,59	25,7	15, 16	95 : 5
24		133	4,35	10,5	15, 16	1 : 2

Gesamtauswaage: 95,26 g. Rückstand: 11,5 g. Verlust: 2,5 g (2,3%).

Obwohl die Scheidung nach Kettenlängen noch unvollständig war, erbrachte die analytische Auswertung der Fraktionen bereits die folgenden bemerkenswerten, neuen Erkenntnisse:

a) Es sind sämtliche Kettenlängen vertreten, also nicht nur die geradzahligen, sondern auch die im Rüböl bisher noch unbekannten ungeradzahligen M7, M9, M11 und M13;

b) es gibt auch ungesättigte Fettsäuren jeder Kettenlänge im Rüböl. Dies war vor allem bei den Molekülgrößen $< C_{10}$ überraschend, weil unter der Annahme nur der beiden Bauprinzipien $\Delta 9$ und $\Delta(\omega-9)$, die für die höheren Fettsäuren gesichert waren, ungesättigte Moleküle $< C_{10}$ nicht

C-Zahl	Gesättigt	Ungesättigt	Gesamt
6	0,53	0,02	0,55
7	1,40	0,15	1,55
8	13,59	0,56	14,15
9	5,64	0,40	6,04
10	5,43	1,72	7,15
11	3,15	0,80	3,95
12	15,02	1,87	16,89
13	3,91	0,84	4,75
14	26,09	4,69	30,78
15	5,11	1,33	6,44
16	2,62	0,39	3,01

Zusammensetzung (in g) der Fraktionen aus der Destillation A nach Kohlenstoffzahl und Sättigungsgrad

denkbar sind. Deshalb tauchten sofort die beiden Fragen auf:

α) Lassen sich auch die kurzkettigen Ungesättigten in bestimmte Bauprinzipien einordnen?

β) Wenn ja: Wie weit lassen sich diese Bauprinzipien bei den höheren Molekülen weiterverfolgen?

Um diese Fragen zu klären, mußten zunächst die einzelnen Molekülgrößen möglichst scharf voneinander geschieden werden. Diesem Zweck dienten die nachstehend beschriebenen Operationen.

Die Fraktionen A 1,3,4,5 und Falle a wurden in einer Ringspaltsäule (Länge 50 cm, Spaltweite 1,6 mm) in Stickstoffatmosphäre bei 60 Torr destilliert: Destillation B (s. Tabelle S. 45).

Die erhaltenen Mischfraktionen wurden nach den Kohlenstoffzahlen wie folgt zusammengefaßt:

(a) A Falle b + B Rückstand ($C_9 \cdots C_{11}$)
(b) A 6 ··· 9 ($C_{10} \cdots C_{12}$)
(c) A 13 ··· 16 ($C_{12} \cdots C_{14}$)
(d) A 21, 23, 24 ($C_{14} \cdots C_{15}$)

und gruppenweise nach dem Quecksilberaddukt - Verfahren in gesättigte und ungesättigte Anteile getrennt. Dann wurden sowohl die gesättigten als auch die ungesättigten Ester in einer Ringspaltsäule (Länge 30 cm, Spaltweite 4 mm) sorgfältig destilliert. Dabei wurde zur Schonung der Substanzen, besonders der ungesättigten, so verfahren: Zuerst wurden aus den Estern der Gruppe (a) C_9 und C_{10} abdestilliert, danach die Ester aus (b) zum Blasenrückstand gegeben und C_{10} sowie C_{11} abgetrennt; dann wurden die (c)-Ester nachgezogen und nach Abtreiben von C_{12} und C_{13} die Ester aus (d). Die beiden Destillationen – C: gesättigte Ester; D: ungesättigte Ester – sind in den Tabellen S. 45/46 bzw. S. 46/47 dargestellt.

Destillation B

Fraktion	Siedetemp. °C	Gewicht g	Jodzahl	Zusammensetzung C - Zahl	Gew.-Verh.
Falle		0,55	7,8	6, 7	5 : 1
1	 100	0,45	19,6	7	
2	100 – 115	1,20	14,8	7, 8	11 : 1
3	115	0,95	8,1	8	
4 – 5	115 – 118	6,30	7,2	8	
6	118 – 122	0,70	22,7	8, 9	6 : 1
7	122 – 131	0,87	1,0	8, 9	1 : 8
8	131 – 134	2,68	6,2	9	
9	134 – 137	1,63	15,9	9	
10	137 – 148	0,61	15,0	9, 10	1 : 1
11	148 – 150	2,52	27,5	10	

Gesamtauswaage: 18,46 g. Rückstand: 1,7 g (C_{40}, C_{41}).

Destillation C

Fraktion	Druck Torr	Siedetemp. °C	Gewicht g	Zusammensetzung C - Zahl	Gew.-Verh.
Falle	10		0,17	9	
1		 106	0,29	9, 10	3 : 2
2		106 – 108	0,80	10	
3		108 – 109	0,82	10	
4		109 – 115	0,30	10	
5		115 – 120	0,20	10, 11	1 : 1
6		120 – 122	0,20	11	
7 – 8		122 – 123	1,59	11	
9		123 – 129	0,20	11, 12	7 : 3
10		129 – 131	0,18	11, 12	1 : 8
11 – 13		131	4,49	12	
14	4,0	 114	0,80	12	
15		114 – 122	0,30	12, 13	9 : 1
16		122 – 125	0,26	12, 13	1 : 5
17 – 18		125 – 126	1,86	13	
19		126 – 129	1,03	13	
20		129 – 135	0,38	13, 14	7 : 3
21		135 – 136	0,21	14	

Destillation C (Fortsetzung)

Fraktion	Druck	Siedetemp.	Gewicht	Zusammensetzung	
	Torr	°C	g	C-Zahl	Gew.-Verh.
22–24	4,0	136	4,78	14	
25–26		136–137	3,09	14	
27		137–140	0,86	14	
28		140–145	0,26	14, 15	8:1
29		145–146	0,24	14, 15	1:4
30		146	1,20	15	
31		146–151	0,78	15	
32		151–158	0,30	15, 16	1:2

Eingesetzt: 27,03 g. Gesamtauswaage: 25,59 g.

Destillation D

Fraktion	Druck	Siedetemp.	Gewicht	Jodzahl	Zusammensetzung	
	Torr	°C	g		C-Zahl	Gew.-Verh.
Falle	10		0,14	32,0	9, 10	5:2
1		 104	0,26	47,2	9, 10	1:2
2		104–105	0,56	60,4	10	
3		105–108	0,77	78,3	10	
4		108–112	0,35	95,7	10	
5		112–115	0,10	54,7	10, 11	1:1
6		115–118	0,49	29,3	10, 11	1:9
7		118–121	0,48	67,1	11	
8		121	0,45	75,5	11	
9		121–122	0,14	67,4	11	
10		122–126	0,12	31,2	11, 12	5:1
11		126–128	0,27	64,0	12	
12	4,0	113	0,56	84,0	12	
13		113–118	0,45	70,1	12	
14		118–120	0,13	45,6	12, 13	12:1
15		120–124	0,20	89,6	12, 13	1:9
16		124–126	0,56	83,3	13	
17		126–129	0,39	36,2	13	
18		129–134	0,51	78,5	13, 14	1:9
19		134–135	0,65	102,0	14	
20		135	0,75	108,2	14	

Destillation D (Fortsetzung)

Fraktion	Druck	Siedetemp.	Gewicht	Jodzahl	Zusammensetzung	
	Torr	°C	g		C - Zahl	Gew.-Verh.
21	4,0	135 – 136	0,19	94,1	14	
22		136 – 141	0,12	58,3	14, 15	3 : 2
23		141 – 143	0,40	81,8	14, 15	1 : 9
24		143 – 144	0,39	87,1	15	
25		144 – 149	0,76	34,1	15, 16	3 : 1
26		149 – 152	1,10	12,9	15, 16	1 : 8

Eingesetzt: 13,62 g. Gesamtauswaage: 11,29 g.

I. Gesättigte Fettsäuren

n - Hexansäure

Nach dem Gas-Chromatogramm enthielt die Falle der Destillation B im wesentlichen n-Hexansäure-methylester. Er konnte im Chromatogramm eindeutig identifiziert werden, so daß die Isolierung nicht lohnend schien.

n - Heptansäure

Die Fraktionen B 1 – 2 bestanden aus Heptan- und Heptenester. Sie wurden nach dem Quecksilberaddukt-Verfahren getrennt; der gesättigte Anteil wurde verseift und die im Vakuum destillierte Säure – 0,9 g – über ihr Amid identifiziert.

Schmelzpunkt des Amids der isolierten Säure: 94,3 °C (korr.)
Schmelzpunkt des n-Heptansäure-amids : 94,1 " "
Mischschmelzpunkt beider Amide (ca. 1:1) : 94,1 " "

n - Oktansäure

Aus den vereinigten Fraktionen A 2 und B 3 – 6 wurde der gesättigte Ester nach Andreas abgetrennt und die durch Verseifen erhaltene, destillierte Säure – 11,2 g – über ihr Anilid identifiziert.

Schmelzpunkt des Anilids der isolierten Säure: 52,2 °C (korr.)
Schmelzpunkt des n-Oktansäure-anilids : 52,8 " "
Mischschmelzpunkt beider Anilide (ca. 1:1) : 52,6 " "

n - Nonansäure

In analoger Weise wurden aus B 8–9 3,4 g einer Säure erhalten, die folgendermaßen als n-Nonansäure identifiziert wurde:

Schmelzpunkt des Anilids der isolierten Säure: 57,5 °C (korr.)
Schmelzpunkt des n-Nonansäure-anilids : 57,8 " "
Mischschmelzpunkt beider Anilide (ca. 1:1) : 57,7 " "

Die n-Nonansäure zeigt bei rd. 1 °C eine Umwandlung der aus der Schmelze primär abgeschiedenen Kristalle; eine derartige Umwandlung ist typisch für normalkettige gesättigte Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffzahl und wurde auch an der hier gefundenen Säure bei 1 °C beobachtet.

n - Dekansäure

Die Fraktionen C 2–4 sowie das Gesättigte aus B 11 und D 2–4 wurden verseift und die Säure aus Petroläther (Kp 30 ··· 50 °C) umkristallisiert (5-proz. Lösungen; −60 °C); Auswaage nach Destillation: 3,3 g.

Schmelzpunkt der isolierten Säure: 30,9 °C (korr.)
Schmelzpunkt der n-Dekansäure : 31,0 " "
Mischschmelzpunkt beider Säuren: 31,0 " "

n - Hendekansäure

Die aus den Fraktionen C 6–8 durch Verseifen gewonnene Säure wurde mehrmals aus Petroläther (Kp 30 ··· 50 °C) umkristallisiert (5-proz. Lösungen; −60 °C); Auswaage nach Destillation: 1,5 g.

Schmelzpunkt der isolierten Säure : 29,0 °C (korr.)
Schmelzpunkt der n-Hendekansäure: 29,3 " "
Mischschmelzpunkt beider Säuren : 29,2 " "

Auch der Umwandlungspunkt 11 °C der aus der Schmelze abgeschiedenen Kristalle stimmte mit dem der n-Hendekansäure überein. Ferner zeigte die aus Tetrahydro-naphthalin kristallisierende Säure unter dem Mikroskop Parallelogramme mit dem spitzen Winkel 69,2 °; wie in meiner früheren Arbeit (1) nachgewiesen, sind Kristalle dieser Art kennzeichnend für normalkettige gesättigte Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffzahl.

n - Dodekansäure

In analoger Weise wurden aus C 11–14 4,5 g reiner n-Dodekansäure gewonnen.

Schmelzpunkt der isolierten Säure: 43,6 °C (korr.)
Schmelzpunkt der n-Dodekansäure: 43,6 " "
Mischschmelzpunkt beider Säuren: 43,6 " "

n - Tridekansäure

In derselben Weise wurden aus den Fraktionen C 17–19 1,6 g reine n-Tridekansäure isoliert.

Schmelzpunkt der isolierten Säure	:	41,8 °C (korr.)
Schmelzpunkt der n-Tridekansäure	:	42,1 " "
Mischschmelzpunkt beider Säuren	:	41,9 " "
Umwandlungspunkt	:	28,0 °C
Spitzer Winkel der Kristalle	:	68,9 Grad

n - Tetradekansäure

Diese Verbindung war als Rüböl-Fettsäure bereits bekannt, so daß von der weiteren Aufarbeitung der Fraktionen C 21–27, die nach dem Gas-Chromatogramm fast reiner Myristinsäure - methylester waren, abgesehen wurde. Sicherlich hätte man darin geringe Mengen von 12-Methyl - tridekansäure (als Homologes der früher gefundenen 14-Methyl-pentadekansäure [1] und 16-Methyl-heptadekansäure [60]) nachweisen können; da die Isolierung in wenigen Gängen aber nicht möglich gewesen wäre, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit darauf verzichtet.

d (+) - 12 - Methyl - tetradekansäure

Auch von den Pentadeka - Säuren des Rüböls war der normalkettige gesättigte Vertreter bereits gefunden worden (1). Bei seiner Reinigung war eine niedrig (um 22 ··· 28 °C) schmelzende Substanz angefallen, die nach der Siedelage eine i-Pentadekansäure war; die nähere Untersuchung mußte aber damals wegen der gar zu geringen Menge zurückgestellt werden. Gemäß der Regel über den Einfluß, den eine Methyl-Verzweigung je nach ihrer Stellung in einer Kohlenstoffkette auf den Schmelzpunkt ausübt (68, 69), und entsprechend den Isomerien, die von nativen Fettsäuren tierischer Herkunft bekannt waren, schien die d(+)-12-Methyl-tetradekansäure am wahrscheinlichsten zu sein. Weitkamp (70) fand diese Säure in einem Wollfett, und Hansen, Shorland und Cooke (71) isolierten dieselbe Verbindung aus der Pentadeka - Fraktion eines Butterfettes durch Tieftemperatur-Kristallisation aus mehreren Lösungsmitteln und Chromatographie des Methylesters über Aluminiumoxyd. Nach diesem Vorbild erhielt ich die fragliche i-Pentadekansäure folgendermaßen:

Durch Verseifen der Fraktionen C 29–31 zuzüglich des Gesättigten aus A 22 wurden 3,8 g Säuren gewonnen. Aus diesen wurde durch mehrere Tieftemperatur-Kristallisationen ein bei 28 ··· 30 °C schmelzendes Präparat isoliert, dessen 21,7-proz. Lösung die Ebene des linear-polarisierten Lichtes um 0,57 Grad nach rechts drehte (1-dm-Rohr; 20 °C); hieraus ergab sich die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +2{,}6$ Grad (d[+]-12-Methyl-tetradekansäure nach Weitkamp + 4,7 Grad bei 26 °C, nach Hansen et al. + 4,8

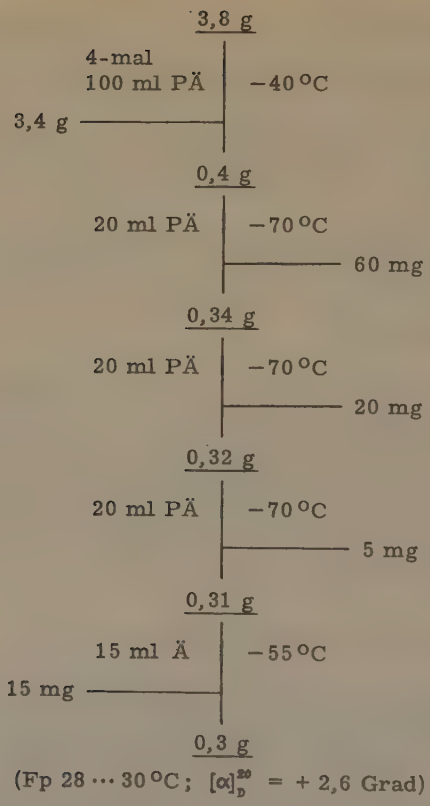


Abb. 5. Tieftemperatur-Kristallisation der Pentadeka-Säuren

PÄ = Petroläther (Kp 60 ··· 70 °C); Ä = Diäthyläther

Grad bei 18,5 °C). Die Folge der Tieftemperatur-Kristallisationen ist in der Abb. 5 dargestellt; dabei sind die verworfenen Kristallisate nach links, die verworfenen Filtratrückstände nach rechts herausgeführt.

Die optisch-aktive Substanz wurde nun in den Methylester verwandelt und nach der Quecksilberaddukt - Methode von ungesättigten Anteilen befreit. An Gesättigtem fiel 0,2 g an; das Gas-Chromatogramm zeigte 90% i-C_{15} und 5% n-C_{14}, ferner n-C_{15} und n-C_{16}. Daraufhin wurde verseift und die erhaltene Säure im Horizontalrohr getrennt. Das Ergebnis einer dieser Destillationen ist in Abb. 6 wiedergegeben; der größte Teil der Fraktionen schmolz

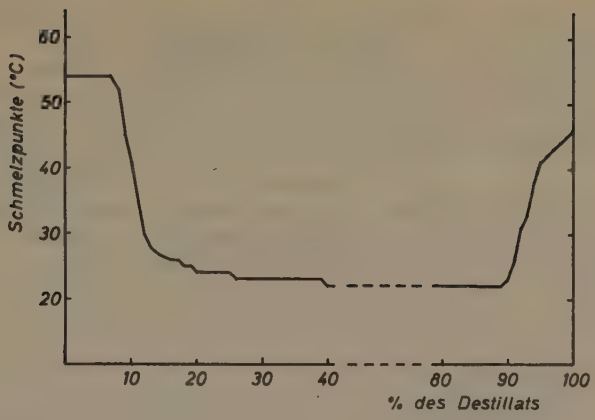


Abb. 6. Rohrdestillation der angereicherten d(+)-12-Methyl-tetradekansäure

Einsatz	50 mg	Wasserstoffverbrauch,	
Rohrlumen	4,5 mm	bezogen auf Normaldruck	600 ml/h
Pumpendruck	10 Torr	Ofentemperatur	150 → 130 °C

bei 22 ··· 24 °C und war sowohl gegen den höhersiedenden als auch gegen den leichterflüchtigen Anteil deutlich abgegrenzt. Zweimalige Redestillation der tiefschmelzenden Substanz ergab ein Präparat, das an Hand folgender Daten identifiziert wurde [1][2]:

a)	Äquivalentgewicht der RS	gef. 242,1	ber. 242,4
b)	Schmelzpunkt der RS	23,5 ···,6 °C	(korr.)
	Schmelzpunkt der WS	23,0 "	"
	Schmelzpunkt der BS	23,7 "	"
	Mischschmelzpunkt von RS und WS	23,2 ···,5 "	"
	Mischschmelzpunkt von RS und BS	23,5 ···,7 "	"
c)	Schmelzpunkt des Amids der RS	86,0 "	"
	Schmelzpunkt des Amids der WS	86,4 "	"
	Mischschmelzpunkt beider Amide	86,3 "	"

[1]) Den Herren Weitkamp (Minneapolis/USA) und Shorland (Wellington/Neu-Seeland) danke ich für freundlich überlassene Vergleichspräparate.

[2]) RS = optisch-aktive i-Pentadekansäure aus Rüböl,
WS = d(+)-12-Methyl-tetradekansäure aus Wollfett,
BS = d(+)-12-Methyl-tetradekansäure aus Butterfett.

d) Spezifische Drehung der RS [1]) $[\alpha]_D^{20} = +4{,}5 \pm 0{,}1$ Grad
(gef. $\alpha = +1{,}55 \pm 0{,}04$ Grad [20 °C];
$c = 34{,}7$ g/100 ml; 1-dm-Rohr)

Spezifische Drehung der WS [2]) $[\alpha]_D^{26} = +4{,}7$ Grad

Spezifische Drehung der BS [1]) $[\alpha]_D^{48{,}5} = +4{,}8$ Grad

Nach allen aufgeführten Kriterien ist die hier isolierte Verbindung eindeutig d(+)-12-Methyl-tetradekansäure. Damit ist die in tierischen Fetten schon länger bekannte Klasse der rechtsdrehenden χ-Methyl-carbonsäuren [3]) zum erstenmal in einem Pflanzenfett nachgewiesen.

II. Ungesättigte Fettsäuren

1. Allgemeines zur säulenchromatographischen Trennung von Monoen-Quecksilberaddukten

Bei der Chromatographie der Quecksilberaddukte der niederen ungesättigten Fettsäureester mußten die Arbeitsbedingungen, die Andreas für die Kettenlänge C_{18} angegeben hatte, etwas geändert werden. Es zeigte sich nämlich, daß die niedermolekularen Addukte vom Kieselgel fester, z.T. sehr viel stärker adsorbiert werden als die höheren.

Daß sich zum Beispiel Quecksilber-Diaddukte nicht so leicht vom Kieselgel ablösen lassen wie die entsprechenden Mono-Derivate, bereitet dem Verständnis keine Schwierigkeiten: Der „anorganische", „polare" Anteil ist in jenen größer, so daß sie an der Oberfläche des Gels fester haften. Als maßgebend für die Desorbierbarkeit erscheint mithin das Verhältnis des „anorganischen Anteils" des Addukt-Moleküls zum organischen. Folgerichtig sollte die Ablösung von Addukten auch dann schwieriger werden, wenn man nicht den anorganischen Anteil vergrößert, sondern den organischen vermindert. Dieser Gedanke wurde offenbar durch Andreas' Befund gestützt, daß die Addukte des Decen-(9)- und des Hendecen-(10)-säure-methylesters nicht wie das Ölsäureester-Addukt schon mit Äther, sondern erst mit stärker polaren Eluentien vom Gel desorbiert werden.

Jedoch erwies sich bei den noch zu berichtenden Trennungen, daß diese einleuchtende Auffassung, die die Eigenschaften der Addukte allein auf die Größe des anorganischen Molekülanteils zurückführt, das chromatographische Verhalten dieser Verbindungen nicht in allen Fällen ausreichend erklärt; insbesondere müßten sich stellungsisomere Addukte unter denselben Bedingungen eluieren lassen, tatsächlich aber wurden Differenzierungen beobachtet. Berücksichtigt man nun, daß der organische Molekülteil nicht unpolar ist, sondern an dem einen Ende die polare Estergruppe trägt, so er-

---

[1]) In Chloroform. [2]) Ohne Lösungsmittel. [3]) $\chi = \omega - 2$.

scheint es im Hinblick auf die ungleichen Abstände zwischen den beiden polaren Stellen – der Organo-quecksilber-Gruppe und der Estergruppe – gut verständlich, daß sich isomere Addukte in ihren Eigenschaften unterscheiden, und zwar sollte der polare Charakter um so ausgeprägter sein, je weiter die beiden Gruppen voneinander entfernt sind, je größer also in den zugrunde liegenden ungesättigten Estern der Abstand der olefinischen Doppelbindung von der Estergruppe ist.

Diese Vorstellung erklärt zwanglos die bei den C_{10}-···C_{44}-Estern beobachteten chromatographischen Differenzierungen stellungsisomerer Addukte. Es war nämlich aufgefallen, daß ein Teil der Monoen-Addukte schon mit Äther eluiert wurde (→ a), der Rest erst mit Methanol + 5% Eisessig (→ b). Im Ultrarot-Spektrum wiesen die aus b regenerierten Ester in allen Fällen deutliche Vinylbanden auf, die aus a zurückgewonnenen jedoch nicht. Demgemäß ergaben die oxydativen Spaltungen, daß in den a-Estern Isomere mit $\beta\gamma$- und mit mittelständiger Doppelbindung angereichert waren, wogegen sich diejenigen mit endständiger Doppelbindung fast nur in den b-Estern befanden. Wie sehr die Verhältnisse von der Stellung der Organo-quecksilber-Gruppe in der Esterkette beherrscht werden, zeigte sich treffend beim Vergleich der Desorptionsbedingungen für die Addukte des Tetradecen-(13)- und des Decen-(3)-säure-methylesters: Während das Tetradecenester-Addukt erst mit Methanol + 5% Eisessig vom Kieselgel abgelöst wurde, gelang dies bei dem – obwohl 4 C kürzeren – Decenester-Addukt bereits mit Äther.

2. Spezielle Ergebnisse

n-Hexensäuren

Die Falle der Destillation B enthielt neben dem Hauptbestandteil n-Hexansäure-methylester eine kleine Menge n-Hexensäureester, und zwar nach der Jodzahl ca. 4%, in der Gesamtsubstanz von 0,55 g also rd. 20 mg; dies reichte zur Isolierung und zur Konstitutionsermittlung nicht aus.

n-Heptensäuren

Die Fraktionen B 1–2 wurden vier Tage mit Quecksilber(II)-acetat in Methanol stehengelassen und dann nach Andreas an Kieselgel getrennt; dabei wurde nach dem Waschen mit Benzol sofort mit Methanol + 5% Eisessig eluiert. Der regenerierte ungesättigte Ester – 0,1 g – zeigte die Jodzahl 163 (Heptensäure-methylester theor. 178,5), enthielt also vielleicht[4]) noch

---

[4]) Diese Jodzahl wurde nach Kaufmann bestimmt. Weil in der Nähe der Estergruppe stehende olefinische Doppelbindungen recht träge mit Brom reagieren, kann der zu niedrige Wert auch durch solche Isomeren bedingt gewesen sein. Daher wurden im weiteren Verlauf der Arbeit alle Jodzahlen nach der Art von Savary (72) bestimmt; s.a. S. 83 f.

geringe Mengen von Gesättigtem.

Die Spaltung nach v. Rudloff ergab als einzige Dicarbonsäure die Adipinsäure; die Monocarbonsäuren konnten wegen Glasbruches nicht mehr untersucht werden. Dadurch war also lediglich die n-Hepten-(6)-säure als Bestandteil der Rüböl-Fettsäuren nachgewiesen.

n-Oktensäuren

Die Fraktionen A 2 und B 3–6 wurden mit überschüssigem Quecksilber(II)-acetat in Methanol vier Tage reagieren gelassen und das Ester-Addukt-Gemisch an Kieselgel chromatographiert. Hierbei wurde nach dem Eluieren mit Benzol erst mit Äther bis zum Verschwinden der Quecksilber-Reaktion, dann mit Methanol + 5% Eisessig zu Ende gewaschen. Beim Aufarbeiten der Elute wurden erhalten:

13,3 g gesättigter Ester (JZ 0,9; Identifizierung s.S.47),
0,27 g Monoenester a (JZ 156,7; Oktensäure-methylester theor. 162,5),
0,18 g Monoenester b (JZ 159,8).

(a = aus mit Diäthyläther eluiertem Addukt; b = aus mit Methanol + 5% Eisessig eluiertem Addukt).

Die Spaltung nach v. Rudloff erbrachte im Fall des a-Esters als einziges Spaltstück n-Valeriansäure (identifiziert über ihr Anilid); b lieferte n-Valeriansäure und Pimelinsäure in dem Molverhältnis 3:7. Insgesamt wurden also gefunden 0,32 g Δ3- und 0,13 g Δ7-Ester. Die Oktenester setzten sich demnach zusammen aus

71% n-Okten-(3)-säure-methylester und
29% " -(7)- " "

n-Nonensäuren

Aus den Fraktionen B 8–9 wurde analog ein Adduktpräparat erhalten und an Kieselgel getrennt. Auch hier konnten erst mit Äther, dann noch mit Methanol/Eisessig Addukte abgelöst werden. An regenerierten Estern wurden gewonnen:

4,0 g gesättigter Ester (JZ 1,1; Identifizierung s.S.48),
0,09 g Monoenester a (JZ 141,3; Nonensäure-methylester theor. 149,1),
0,16 g Monoenester b (JZ 144,3).

Die Spaltung von a erbrachte nur Capronsäure, die von b Capronsäure und Korksäure in dem molaren Verhältnis 3:1. Im ganzen wurden also gefunden 0,21 g Δ3- und 0,04 g Δ8-Ester. Hieraus ergab sich als Zusammensetzung der gesamten Nonenester:

84% n-Nonen-(3)-säure-methylester,
16% " -(8)- " " .

n-Decensäuren

Aus den Fraktionen B 11 und D 2–4 wurden auf dem üblichen Weg die Addukte der Decenester gewonnen und an Kieselgel chromatographiert. Beim Aufarbeiten der Elute fielen an:

2,7 g gesättigter Ester (JZ 0,8; weitere Verwendung s.S.48),
0,52 g Monoenester a (JZ 119,5; Decensäure-methylester
1,05 g Monoenester b (JZ 137,1). ⌝ theor. 137,75),

Mit a wurde die Addukt-Trennung wiederholt und ergab 0,45 g Ester c mit JZ 137,0. Diese Substanz zeigte im Ultrarotspektrum eine schwache trans-, aber keine Vinyl-Absorption; b dagegen wies bei 11 μ eine Vinylbande auf, die auf etwa ein Drittel Decen-(9)-ester schließen ließ.

Die Oxydation von c erbrachte n-Heptansäure und Azelainsäure im molaren Verhältnis 96:4, die Spaltung von b dieselben Säuren im Molverhältnis 60:40. Hieraus folgte als Zusammensetzung der Decenester:

71% n-Decen-(3)-säure-methylester,
29% " -(9)- " " .

n-Hendecensäuren

Die Trennung der vereinigten Fraktionen D 6–9 nach dem Quecksilberaddukt-Verfahren ergab:

0,50 g gesättigter Ester (JZ 1,2),
0,56 g Monoenester a (JZ 46,4; Hendecensäure-methylester
0,50 g Monoenester b (JZ 127,2). ⌝ theor. 128,0),

Die viel zu kleine Jodzahl von a änderte sich durch Wiederholen der Adduktrennung nicht wesentlich; offenbar lag ein Gemisch vor mit einer gesättigten Komponente, die stärker polar als ein Fettsäureester war und erst mit Diäthyläther – also zusammen mit den Monoen-Addukten – eluiert wurde. Deswegen wurde a in Benzol aufgenommen und diese Lösung durch Kieselgel filtriert; die vermutete polare Beimengung blieb auf der Säule, denn die aus dem Elut gewonnene, destillierte Substanz c – 0,18 g – zeigte die Jodzahl 126,5. Außer geringen trans-Anteilen waren aus dem Ultrarot-Spektrum von c etwa 10%, aus dem von b etwa 30% Vinylverbindung zu erschließen.

Beide Esterpräparate wurden nun nach v. Rudloff gespalten und die Dicarbonsäuren an mit Phosphatpuffer pH 6,5, die Monosäuren an mit Phosphatpuffer pH 7,0 beladenem Kieselgel getrennt. Es wurde gefunden: aus den c-Estern n-Oktansäure, Nonan-disäure und Dekan-disäure im molaren Verhältnis 39:49:12, aus den b-Estern die gleichen Säuren im Verhältnis 35:32:33. Hiernach bestanden die Hendecenester aus:

36% n-Hendecen-(3)-säure-methylester,
37% " -(9)- " " ,
27% " -(10)- " " .

n - Dodecensäuren

Die Anwendung des Quecksilberaddukt-Verfahrens auf die vereinigten Fraktionen A 10–12 und D 11–13 ergab:

8,45 g gesättigter Ester (JZ 1,6),
0,98 g Monoenester a (JZ 93,4; Dodecensäure-methylester theor. 119,6),
0,84 g Monoenester b (JZ 121,7).

Die benzolische Lösung von a wurde über Kieselgel von polaren Anteilen befreit; dies steigerte die Jodzahl auf 118,5 (→ c: 0,74 g). Die etwas zu hohe Jodzahl von b – Wiederholen der Bestimmung ergab 122,4 – konnte allein auf einen geringfügigen Dien-Gehalt – ca. 2% – zurückgehen; zur Isolierung genügte diese Menge nicht. Das Ultrarot-Spektrum von c zeigte keine Vinylbande; aus dem Spektrum von b dagegen ließ sich ein Gehalt an Vinylverbindung von etwa 50% abschätzen.

Die Spaltung von c erbrachte n-Nonansäure und Nonan-disäure im Molverhältnis 36:64, die Spaltung von b n-Nonansäure, Nonan-disäure und Hendekan-disäure im Verhältnis 38:11:51. Hieraus folgte als Zusammensetzung der Dodecenester:

37% n-Dodecen-(3)-säure-methylester,
36% " -(9)- " ",
27% " -(11)- " ".

Da die b-Ester zur Hälfte aus der Vinylverbindung bestanden, erschien es naheliegend und einfach, das auf S. 52f. Gesagte durch Isolieren dieser Substanz zu prüfen. Dazu wurden die b-Ester wieder in Quecksilberaddukte übergeführt und diese an Kieselgel chromatographiert. Die mit Methanol + 5% Eisessig abgelösten Addukte wurden vom Lösungsmittel vollständig befreit, in Benzol aufgenommen und noch einmal chromatographiert. Mit Äther wurde nur noch wenig Substanz eluiert; das aus Methanol/Eisessig erhaltene Addukt schied sich beim Abdampfen des Lösungsmittels kristallin ab – eine Eigenschaft, die schon an den Addukten des Decen-(9)- und des Hendecen-(10)-säure-methylesters beobachtet worden war (4b) und anscheinend für Addukte ungesättigter Ester mit endständiger Doppelbindung charakteristisch ist. Durch Zersetzen mit 2n methanolischer Salzsäure wurden 0,2 g Dodecenester gewonnen, dessen Ultrarot-Spektrum mit dem des Hendecen-(10)-säure-methylesters übereinstimmte. Verseifung führte zu einer Säure, die nach Umkristallisieren aus Aceton (10-proz. Lösungen, –60°C) und Destillation die Jodzahl 128,0 (Dodecensäure ber. 128,0) zeigte und bei 19,2°C (korr.) schmolz (n-Dodecen-[11]-säure: 19,5°C [73]).

n - Tridecensäuren

Aus den vereinigten Fraktionen D 15–17 wurden nach dem Quecksilberaddukt-Verfahren erhalten:

0,12 g gesättigter Ester (JZ 0,0),
0,52 g Monoenester a (JZ 43,2; Tridecensäure-methylester
0,51 g Monoenester b (JZ 109,8). ⌝ theor. 112,1),

Zum Entfernen polarer Begleitstoffe wurde die benzolische Lösung von a über Kieselgel gegeben; der Rückstand des Eluts – c: 0,2 g – zeigte die Jodzahl 111,6. Nach den Ultrarotspektren enthielt nur b Vinylanteile, und zwar etwa 15%. Über die polare Beimengung von a s.S. 60.

Die Spaltung von c ergab n-Dekansäure und Nonan-disäure im molaren Verhältnis 37:63, die Spaltung von b n-Dekansäure, Nonan-disäure und Dodekan-disäure im Verhältnis 66:15:19. Im Hinblick auf noch zu diskutierende Reihen-Gesetzmäßigkeiten wurde eingehend nach n-Nonansäure als dem Spaltstück eines $\Delta(\omega\text{-}9)$-Tridecenesters gesucht, aber vergeblich; insbesondere war die in erstaunlich großem Bruchteil angefallene n-Dekansäure chromatographisch einheitlich und ihr Amid sofort schmelzpunktsrein. Die analytischen Befunde ergaben als Zusammensetzung der Tridecenester:

58% n-Tridecen-(3)-säure-methylester,
29% " -(9)- " " ,
13% " -(12)- " " .

n-Tetradecensäuren

Auch die vereinigten Fraktionen A 17–20 und D 19–21 wurden mit Hilfe von Quecksilberaddukten getrennt; es fielen an:

16,0 g gesättigter Ester (JZ 0,6),
2,95 g Monoenester a (JZ 96,6; Tetradecensäure-methylester
1,28 g Monoenester b (JZ 112,7). ⌝ theor. 105,6),

Chromatographie der benzolischen Lösung von a an Kieselgel hob die Jodzahl auf 105,2 (→ c: 2,64 g). Die leicht erhöhte Jodzahl von b dürfte wie in dem entsprechenden Fall der Dodecenester auf Dien-Anteile – 6,6% – zurückzuführen sein; auf Abtrennung wurde angesichts der zu erwartenden geringen Menge verzichtet. Im Ultrarot-Spektrum zeigten auch hier nur die b-Ester einen Gehalt an Vinylverbindung, jedoch weniger als 10%.

Die Spaltung von c erbrachte n-Nonansäure und Azelainsäure in dem Molverhältnis 16:84, ferner die zugehörigen Ergänzungsstücke Glutarsäure und n-Pentansäure. Die Spaltung von b ergab n-Nonansäure, Azelainsäure, Hendekan-disäure und Tridekan-disäure in dem Verhältnis 56:35:4:5, dazu ebenfalls Glutarsäure und n-Pentansäure. Auf die gesamten Tetradecenester bezogen, folgt aus den beiden Analysen die Zusammensetzung:

29% n-Tetradecen-(5)-säure-methylester,
68% " -(9)- " " ,
1% " -(11)- " " ,
2% " -(13)- " " .

n-Pentadecensäuren

Aus den Fraktionen A 22 und D 23–24 fielen durch Quecksilberaddukt-Trennung die folgenden Substanzen an:

1,8 g gesättigter Ester (JZ 0,0),
0,98 g Monoenester a (JZ 74,8; Pentadecensäure-methylester theor. 99,78),
0,42 g Monoenester b (JZ 104,5).

Wegen der erhöhten Jodzahl von b durfte auch hier auf einen geringen Gehalt – 4,6% – an mehrfach-ungesättigter Substanz geschlossen werden. Die a-Ester wurden in benzolischer Lösung über Kieselgel gereinigt und hatten danach die Jodzahl 99,5 (→ c: 0,73 g). In den Ultrarot-Spektren von b und c waren Vinylbanden nicht vorhanden.

Überdies zeigte die Spaltung nach v. Rudloff auch quantitativ nahe übereinstimmende Zusammensetzung der beiden Esterpräparate [1]). Als Spaltsäuren wurden gefunden n-Dekansäure, n-Hexansäure, Glutarsäure und Azelainsäure, die sich paarweise zu 15 Kohlenstoffatomen ergänzen. Zur quantitativen Auswertung gelangten hier n-Dekansäure und Azelainsäure; die bei der Spaltung von c gebildeten Mengen standen im Molverhältnis 82:18, die von b stammenden in dem Verhältnis 80:20. Daraus ergab sich als Zusammensetzung der Pentadecenester:

81% n-Pentadecen-(5)-säure-methylester,
19% " -(9)- " " .

Von diesen beiden Verbindungen paßte der Δ5-Ester in keines der bisher vornehmlich gefundenen Bauprinzipien; andererseits fehlten Spaltsäuren, aus denen auf $\Delta(\omega\text{-}9)\text{-}C_{15}$ – also n-Pentadecen-(6)-ester – zu schließen gewesen wäre, völlig. Nicht einmal gas-chromatographisch konnten andere Bruchstücke als die oben aufgeführten entdeckt werden. Außerdem wurden die Glutarsäure und die n-Dekansäure auch durch Mischschmelzpunkte mit authentischen Substanzen einwandfrei erkannt und damit der Δ5-Ester sichergestellt – wie überraschend diese Konstitution auch erscheinen mag.

Ungesättigte Heptadekasäuren

Zu dieser Untersuchung dienten 2,8 g des Nachlaufs aus einer früheren Destillation von Hexadeka-Methylestern. Sorgfältiges Fraktionieren in der Mikrosäule von Kuchenbuch (7) erbrachte 2,0 g reine Heptadekaester der Jodzahl 90,4. Sie wurden nach Morgenstern (5) über Quecksilberaddukte getrennt; die angefallenen Monoenester zeigten zu niedrige Jodzahlen

---

[1]) Die angesichts der gleichen Zusammensetzung von b und c überraschende chromatographische Differenzierung findet nach Morgenstern eine Erklärung in der Annahme verschieden starker Adsorptionszentren im Kieselgel; s.a. (5) S.47.

und wurden deshalb in benzolischer Lösung über Kieselgel gereinigt. Insgesamt wurden an ungesättigten Heptadekaestern erhalten:

0,75 g Monoenester (JZ 88,9; theor. 89,87),
0,25 g Dienester (JZ 179,6; theor. 181,0),
0,03 g Polyenester aus mit Methanol/Eisessig abgelöstem Addukt; da wegen der geringen Menge keine Jodzahl bestimmt wurde, muß die Zusammensetzung offenbleiben.

Die Spaltung von 36 mg Monoenester ergab M8, M9, D8 und D9 sowie sehr wenig M6 und D 11. Aus der Trennung der Disäuren an Kieselgel, das mit Phosphatpuffer pH 6,5 beladen war, folgte nach Umrechnen auf molare Verhältnisse als Zusammensetzung der Heptadecenester:

12 % n-Heptadecen-(8)-säure-methylester,
84 % " -(9)- " " ,
4 % " -(11)- " " .

Die Spaltung von 40 mg Dienester ergab M5, M6, D8 und D9. Aus dem Molverhältnis der Dicarbonsäuren errechnete sich als Zusammensetzung der Heptadekadienester:

35 % n-Heptadekadien-(8.11)-säure-methylester,
65 % " -(9.12)- " " .

Die Spaltung des Polyenesters erbrachte D8 und D9 im molaren Verhältnis 48:52. Vorausgesetzt, daß die untersuchte Substanz reines Trien war (s.o.), ist dies auch das Verhältnis von Δ8.11.14- und Δ9.12.15-Heptadekatrienester. Weil die Einheitlichkeit der Substanz hinsichtlich des Sättigungsgrades jedoch nicht ganz feststeht, darf man über die Zusammensetzung der Trienester nur die folgenden Zahlen als ungefähre angeben:

ca. 50 % n-Heptadekatrien-(8.11.14)-säure-methylester,
ca. 50 % " -(9.12.15)- " " .

III. Über Dicarbonsäuren

Wie im Abschnitt II (S. 53 ff.) berichtet, wurden die Fraktionen der vorangegangenen Destillationen nach dem Quecksilberaddukt-Verfahren zerlegt. Dabei fielen die Monoen-Addukte jeder Kettenlänge in zwei Teilen an, aus denen durch Zersetzen mit methanolischer Salzsäure die beiden Esterfraktionen a und b gewonnen wurden. Während die Jodzahlen der b-Ester mit den theoretischen Werten im allgemeinen gut übereinstimmten, war dies bei den a-Estern nicht immer von vornherein so. Hier wurden meist niedrigere, bei den Hendecen- und den Tridecenestern sogar viel zu tiefe Werte gefunden; offenbar enthielten diese Substanzen noch gesättigte Anteile. An unvollständiger Scheidung von gesättigten Monocarbonsäureestern konnte es

nicht liegen, denn Versuche, die a-Ester durch Wiederholen der Addukttrennung zu reinigen, schlugen fehl. Deshalb vermutete ich polare Begleiter, die erst mit den Monoaddukten zusammen eluiert worden waren. So wurden denn die a-Ester in Benzol gelöst und durch Kieselgel filtriert; dabei blieben die Beimengungen tatsächlich auf dem Gel zurück, und die aus dem benzolischen Elut gewonnenen ungesättigten Ester (c) zeigten auf die reinen Monoene zutreffende Jodzahlen.

Die chemische Natur des polaren Begleiters wurde nur im Fall des Tridecen-a-Esters untersucht. Nachdem die benzolische Esterlösung durch die Säule gelaufen war, wurden mit Benzol / Diäthyläther 1:1 0,3 g eines Stoffes eluiert, der im Gas-Chromatogramm wie Azelainsäure-dimethylester erschien. Dementsprechend erwies sich die durch Verseifen gewonnene Säure im Papierchromatogramm als Azelainsäure und erniedrigte den Schmelzpunkt einer authentischen Probe nicht.

Obgleich in den anderen Fällen die polaren Begleitstoffe nicht isoliert wurden, so darf man doch annehmen, daß dort ebenfalls Dicarbonsäureester vorlagen; Hinweise hierfür gaben auch die Gas-Chromatogramme der ungetrennten Destillatfraktionen. Über die vermutliche Herkunft dieser Verbindungen s.S. 68.

ZUSAMMENSTELLUNG DER IM RÜBÖL BISHER GEFUNDENEN FETTSÄUREN

Die nachstehende Tabelle vermittelt einen Blick über die im Rüböl bisher gefundenen Fettsäuren und nennt angenäherte Werte für ihre relative Häufigkeit. Soweit die Gehaltsangaben aus der Literatur stammen, sind sie mit der beigefügten Nummer des Schrifttumsverzeichnisses gekennzeichnet.

Da ich nicht von einem Öl, sondern von einem Gemisch der niedermolekularen Fettsäuren (bis einschließlich C_{18}) ausgegangen war, ließen sich die in der vorliegenden Arbeit nachgewiesenen Mengen nicht direkt auf die gesamten Fettsäuren des Rüböls beziehen. Jedoch durfte unterstellt werden, daß die Palmitinsäure aus den ursprünglichen nativen Rüböl-Säuren praktisch vollkommen in den untersuchten Schnitt übergegangen war. Der Anteil dieser Säure beträgt normalerweise rd. 2% der gesamten Rüböl-Fettsäuren. Da das hier bearbeitete Gemisch 1,5 kg Palmitinsäure enthalten hatte (1), so konnte man durch Beziehen auf diese Menge die Häufigkeit der anderen abgeschiedenen Komponenten errechnen. Mit Rücksicht auf den vielstufigen Gang der Untersuchung und darauf, daß die Bezugszahl lediglich einen Mittelwert darstellt, sind die so gewonnenen Zahlen nur als ungefähre zu betrachten.

Säure		Gew.-%	Säure		Gew.-%
		Gesättigte Reihen			
Normalcarbonsäuren					
n-Hexansäure		$(>5 \cdot 10^{-4})$	n-Hexadekansäure	(74)	2
n-Heptansäure		$3 \cdot 10^{-3}$	n-Heptadekansäure	(60)	$2 \cdot 10^{-2}$
n-Oktansäure		$3 \cdot 10^{-2}$	n-Oktadekansäure	(74)	$3 \cdot 10^{-1}$
n-Nonansäure		$8 \cdot 10^{-3}$	n-Nonadekansäure	(2)	$1 \cdot 10^{-2}$
n-Dekansäure		$8 \cdot 10^{-3}$	n-Eikosansäure	(74)	$2 \cdot 10^{-1}$
n-Hendekansäure		$4 \cdot 10^{-3}$	n-Heneikosansäure	(2)	$1 \cdot 10^{-2}$
n-Dodekansäure		$3 \cdot 10^{-2}$	n-Dokosansäure	(74)	$5 \cdot 10^{-1}$
n-Tridekansäure		$5 \cdot 10^{-3}$	n-Trikosansäure	(2)	$1 \cdot 10^{-2}$
n-Tetradekansäure		$1 \cdot 10^{-1}$	n-Tetrakosansäure	(74)	1
n-Pentadekansäure	(1)	$8 \cdot 10^{-3}$			

Säure	Gew.-%	Säure	Gew.-%

Gesättigte Reihen (Fortsetzung)

Isocarbonsäuren		Dicarbonsäuren	
a) ψ-Methyl-carbonsäuren		Nonan-disäure	$4 \cdot 10^{1}$
14-Methyl-pentadekansäure (1)	$2 \cdot 10^{-5}$		
16-Methyl-heptadekansäure (60)	$2 \cdot 10^{-5}$	Dihydroxy-carbonsäuren	
b) χ-Methyl-carbonsäuren		13.14-Dihydroxy-dokosansäure (75)	$1 \cdot 10^{1}$
d(+)-12-Methyl-tetradekansäure	$5 \cdot 10^{-4}$		

Ungesättigte Reihen

Einfach-ungesättigte Carbonsäuren			
n-Hexen-(···)-säure	$(>3 \cdot 10^{-5})$	n-Hexadecen-(7)-säure	$2 \cdot 10^{1}$
n-Hepten-(···)-säure (mit n-Hepten-(6)-säure)	$3 \cdot 10^{-4}$	" -(9)- "	$5 \cdot 10^{1}$
		" -(11)- "	$3 \cdot 10^{1}$
n-Okten-(3)-säure	$6 \cdot 10^{-4}$	n-Heptadecen-(8)-säure	$4 \cdot 10^{1}$
" -(7)- "	$2 \cdot 10^{-4}$	" -(9)- "	$2{,}5 \cdot 10^{1}$
		" -(11)- "	$1 \cdot 10^{1}$
n-Nonen-(3)-säure	$4 \cdot 10^{-4}$		
" -(8)- "	$1 \cdot 10^{-4}$	n-Oktadecen-(9)-säure (76)	12
		" -(11)- " (76)	$6 \cdot 10^{1}$
n-Decen-(3)-säure	$2 \cdot 10^{-3}$		
" -(9)- "	$1 \cdot 10^{-4}$	n-Eikosen-(9)-säure (2)	$3 \cdot 10^{1}$
		" -(11)- " (2)	10,5
n-Hendecen-(3)-säure	$4 \cdot 10^{-4}$		
" -(9)- "	$4 \cdot 10^{-4}$	n-Dokosen-(9)-säure (2)	$8 \cdot 10^{1}$
" -(10)- "	$3 \cdot 10^{-4}$	" -(13)- " (74)	50
n-Dodecen-(3)-säure	$1 \cdot 10^{-3}$		
" -(9)- "	$1 \cdot 10^{-3}$		
" -(11)- "	$7{,}5 \cdot 10^{-4}$		
n-Tridecen-(3)-säure	$7 \cdot 10^{-4}$	Zweifach-ungesättigte Carbonsäuren	
" -(9)- "	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	n-Hexadekadien-(7.10)-säure	$3 \cdot 10^{1}$
" -(12)- "	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	" -(9.12)- "	$2 \cdot 10^{1}$
n-Tetradecen-(5)-säure	$2 \cdot 10^{-3}$	n-Heptadekadien-(8.11)-säure	$3 \cdot 10^{1}$
" -(9)- "	$5 \cdot 10^{-3}$	" -(9.12)- "	$6 \cdot 10^{1}$
" -(11)- "	$1 \cdot 10^{-4}$		
" -(13)- "	$2 \cdot 10^{-4}$	n-Oktadekadien-(9.12)-säure (76)	16,5
		n-Eikosadien-(9.12)-säure (2)	$2 \cdot 10^{1}$
n-Pentadecen-(5)-säure	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	" -(11.14)- " (2)	$3 \cdot 10^{1}$
" -(9)- "	$4 \cdot 10^{-4}$	n-Dokosadien-(9.12)-säure (2)	$5 \cdot 10^{1}$
		" -(13.16)- " (48)	1

Ungesättigte Reihen (Fortsetzung)

Dreifach-ungesättigte Carbonsäuren

n-Hexadekatrien-(7.10.13)-säure		$4 \cdot 10^{-3}$	Gew.-%
" -(9.12.15)- "		$4 \cdot 10^{-4}$	"
n-Heptadekatrien-(8.11.14)-säure		$7 \cdot 10^{-5}$	"
" -(9.12.15)- "		$7 \cdot 10^{-5}$	"
n-Oktadekatrien-(9.12.15)-säure	(76)	3,5	"
n-Eikosatrien-(9.12.15)-säure	(2)	$4 \cdot 10^{-2}$	"
" -(11.14.17)- "	(2)	$1 \cdot 10^{-2}$	"
n-Dokosatrien-(9.12.15)-säure	(2)	$2 \cdot 10^{-2}$	"
" -(13.16.19)- "	(2)	$1 \cdot 10^{-1}$	"

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

1. Stellungen der Doppelbindung in den Monoenen

In der folgenden Tabelle sind die Befunde der vorliegenden Arbeit über die Stellungen der Doppelbindung in den einfach-ungesättigten niederen Fettsäuren des Rüböls zusammengefaßt und der Anteil jedes Isomeren in % angegeben.

C-Zahl	Stellungen der Doppelbindung				
	Δ3	Δ(ω-9)	Δ9	Δ(ω-1)	andere
7	?	–	–	(vorh.)	–
8	71	–	–	29	–
9	84	–	–	16	–
10	71	–	29 ≡	29	–
11	36	–	37	27	–
12	37 ≡	37	36	27	–
13	58	–	29	13	–
14	–	29	68	2	Δ11 : 1
15	–	–	19	–	Δ5 : 81
16	–	20	76	–	Δ11 : 4
17	–	12	84	–	Δ11 : 4

Die Tabelle zeigt, daß einige Stellungen der Doppelbindung in der Kohlenstoffkette bevorzugt sind: Δ3, Δ(ω-9), Δ9 und die Vinylgruppierung Δ(ω-1). Immerhin bleibt eine Anzahl von Isomeren übrig, die nicht in diese Reihen passen. Die verwirrende Vielfalt ordnet sich jedoch zu einem homogenen Bild, wenn man die Ergebnisse einschließlich derer früherer Autoren graphisch aufträgt. In der Abb. 7 sind die C-Atome der Ketten durch Punkte dargestellt und die Lagen der Doppelbindungen durch Kreuze; die diese verbindenden Linien weisen offenbar auf biogenetische Gesetzmäßigkeiten hin. Man bedarf nur weniger Annahmen, um die Entstehung aller gefundenen Ungesättigten zu erklären.

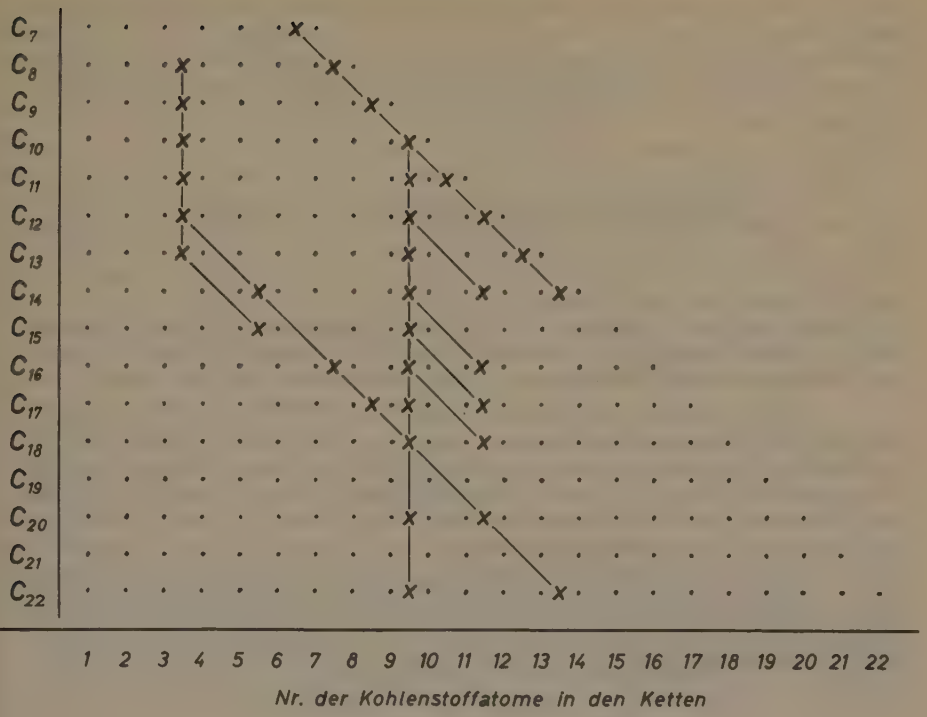


Abb. 7. Stellungen der Doppelbindung in den einfach-ungesättigten Fettsäuren des Rüböls

1. Aufbau und Abbau der Ketten nach dem Fettsäure-Zyklus

Die auf den schrägen, von links oben nach rechts unten verlaufenden Linien markierten Isomeren sind homologe Glieder von Reihen, die nach dem Fettsäure-Zyklus von Lynen (77) durch Anlagerung oder Abspaltung „aktivierter Essigsäure" entstanden gedacht werden können [4]). So läuft ein langer, durchgehender Zug von $\Delta 3$-C_{12} über $\Delta 9$-C_{18} (Ölsäure) bis $\Delta 13$-C_{22} (Erucasäure). Dies ist die $\Delta(\omega-9)$-Reihe, die man für die Kettenlängen C_{18},

[4]) Daß diese an animalischem Material gesammelten Erkenntnisse auch auf den pflanzlichen Fettsäure-Stoffwechsel übertragen werden dürfen (wenngleich unter dem Vorbehalt teilweise abweichender enzymatischer Bedingungen), bewiesen Stumpf und Barber (78,79) an Mitochondrien aus Avocado-Früchten und Erdnuß-Keimlingen.

C_{20}, C_{22} schon lange kennt und die nun auch bei den niederen Homologen gesichert ist.

Eine zweite Reihe führt von $\Delta 6$-C_7 bis zu $\Delta 13$-C_{14}. Aus dieser Folge von Vinylverbindungen hat man bisher wohl erst einen Vertreter in der Natur gefunden: die Decen-(9)-säure. Man kann als Ursprung der Reihe die Vinylessigsäure ansprechen, die (neben dem Hauptprodukt Crotonsäure) aus der 3-Hydroxy-buttersäure durch das Enzym Crotonase entsteht (77). Durch normale Kettenverlängerung mit „aktivierter Essigsäure" würden daraus die geradzahligen Homologen gebildet werden. Allerdings wäre hier biochemisch noch zu klären, ob die Vinylessigsäure einer solchen Verlängerung zugänglich ist; da in der vorliegenden Arbeit keine Aufbauprodukte aus den niederen Gliedern $C_8 \cdots C_{11}$ der $\Delta 3$-Reihe gefunden wurden, fällt es schwer, für die Vinylessigsäure als das erste Glied die Verlängerungsfähigkeit anzunehmen. Ähnlich könnten die ungeradzahligen Homologen auf Acrylsäure als das Dehydrierungsprodukt der Propionsäure zurückgehen.

Man muß aber auch einen anderen Anfang der Vinylreihe in Betracht ziehen. Die Pflanze besitzt ziemlich sicher die Möglichkeit, gesättigte Fettsäuren in $\Delta 9$-Stellung zu dehydrieren. Die kürzeste Kette, bei der dies eintreten kann, ist C_{10}. Von der dadurch gebildeten Decen-(9)-säure mag sich die Reihe der Vinylverbindungen nach den allgemeinen Regeln des Fettsäure-Auf- oder -Abbaues herleiten.

Sieht man von den niederen Gliedern der $\Delta 3$-Reihe ab, so scheinen alle anderen einfach-ungesättigten Fettsäuren verlängerungsfähig zu sein; zum Beispiel dürfte $\Delta 11$-C_{14} von $\Delta 9$-C_{12}, $\Delta 11$-C_{16} von $\Delta 9$-C_{14}, $\Delta 5$-C_{15} von $\Delta 3$-C_{13} herstammen [1]).

2. Dehydrierung in $\Delta 9$-Stellung

Die Stellung der Doppelbindung in $\Delta 9$ beginnt bei dem kürzestmöglichen Glied C_{10}, hat ihren Schwerpunkt bei C_{18} und ist dann noch – spärlich werdend – bis C_{22} nachgewiesen. Wenn die Reihe hier in solcher Länge und Vollständigkeit festgestellt wurde wie wohl in noch keinem anderen Beispiel zuvor, so ist dies eine vortreffliche Bestätigung für die Befunde (80-82), daß Organismen fähig sind, gesättigte Fettsäuren in $\Delta 9$-Stellung – direkt oder über Oxydation und anschließende Wasserabspaltung – zu dehydrieren.

3. Bildung der $\Delta 3$-Doppelbindung

Von der bisher nicht bekannten $\Delta 3$-Reihe sind sechs Vertreter nachgewiesen. Offensichtlich ist die Pflanze imstande, aus gesättigten Fettsäu-

---

[1]) Kürzlich fand Herr R. Hofmann (76), daß Ölsäure aus Rüböl einige Prozente $\Delta 11$-Isomeres enthält. Diese Verbindung ist in Abb. 7 mit aufgenommen; sie fügt sich in das gesamte Schema zwanglos ein als Aufbauprodukt der Hexadecen-(9)-säure.

ren solche ungesättigten zu erzeugen. Man kann sich vorstellen, daß dies – wie bei der Vinylessigsäure – unmittelbar nach der Kettenverlängerung über eine 3-Hydroxy-säure durch Wasserabspaltung geschieht. Es ist jedoch auch denkbar, daß eine reine Dehydrierung der Alkankette erfolgt, wie es in mehreren Fällen für die Δ9-Stellung nachgewiesen ist.

II. Stellungen der Doppelbindungen in den mehrfach-ungesättigten Fettsäuren

Die gefundenen Polyene zeigen ausnahmslos das bei den natürlichen höher-ungesättigten Fettsäuren häufigste Prinzip der durch eine Methylengruppe voneinander isolierten Doppelbindungen. Konjugation wurde mit Hilfe von Ultraviolett-Spektren in nur ganz unbedeutendem Maße festgestellt; sie mag sekundären Ursprungs gewesen sein.

Außerdem ist zu bemerken, daß die hier nachgewiesenen Polyene die erste (d.h. die der Carboxylgruppe nächste) Doppelbindung ausschließlich in Δ9 oder in Δ(ω-9) aufweisen; sie kommen also in allen Kettenlängen außer C_{18}, wo die Δ9- und die Δ(ω-9)-Stellung identisch sind, paarweise vor. Als Bildungsreaktion kommt am wahrscheinlichsten die weitere Dehydrierung der entsprechenden Monoene in Frage, wobei die Stellung der ersten Doppelbindung die der nächsten „induziert". Würden nun zwei isomere Monoene mit der gleichen Geschwindigkeit dehydriert, so müßten die höher-ungesättigten Isomeren im Mengenverhältnis der beiden Monoene stehen. Dies ist indessen nicht der Fall, wie die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit (C_{16}, C_{17}) und von Fintelmann (2) (C_{20}, C_{22}) zeigen:

C-Zahl	Sätt.-Grad	Stellung der Doppelbindungen		Mengen-Verh.
		A	B	A : B
16	Monoen	Δ7	Δ9	1 : 4
	Dien	Δ7.10	Δ9.12	2 : 1
	Trien	Δ7.10.13	Δ9.12.15	13 : 1
17	Monoen	Δ8	Δ9	1 : 7
	Dien	Δ8.11	Δ9.12	1 : 2
	Trien	Δ8.11.14	Δ9.12.15	1 : 1
20	Monoen	Δ9	Δ11	1 : 39
	Dien	Δ9.12	Δ11.14	1 : 14
	Trien	Δ9.12.15	Δ11.14.17	1 : 4
22	Monoen	Δ9	Δ13	1 : 61
	Dien	Δ9.12	Δ13.16	1 : 17
	Trien	Δ9.12.15	Δ13.16.19	1 : 6

Diese Ergebnisse lassen eine bemerkenswerte Entwicklung erkennen: Offenbar werden von den stellungsisomeren Monoenen bevorzugt diejenigen dehydriert, deren Doppelbindung der Carboxylgruppe näher steht.

III. Ungeradzahlige Fettsäuren

Daß die Pflanze fähig ist, Reihen ungeradzahliger Fettsäuren zu bilden, wurde erstmals von Jantzen und Witgert (83) durch Isolieren der Folge n-Nonansäure – n-Hendekansäure – n-Tridekansäure aus Cocosfett gezeigt und ist nun am Beispiel des Rüböls durch Nachweis der lückenlosen Reihe $C_7 \cdots C_{23}$ erhärtet.

Für die Bildung ungeradzahliger gesättigter Fettsäuren sind grundsätzlich drei Wege denkbar:

1. Schrittweise Verlängerung von Propionyl-Coenzym A nach dem Fettsäure-Zyklus.

2. Abbau höherer geradzahliger Fettsäuren durch α-Oxydation. Diese Möglichkeit ist bisher allerdings nur an Mitochondrien aus Erdnußkeimlingen und Erbsen nachgewiesen (84), könnte aber natürlich auch in anderen Pflanzenarten als Stoffwechselvorgang vorkommen.

3. Oxydative Spaltung einer Kette an der Stelle der Doppelbindung. Dadurch müßten zum Beispiel aus Ölsäure n-Nonansäure und Azelainsäure entstehen. Da die letztgenannte in Spuren hier gefunden wurde, könnte ein Teil der nachgewiesenen n-Nonansäure aus dieser Quelle stammen. Jedoch wäre offenzulassen, ob die Spaltung bereits in der Pflanze oder erst beim Aufarbeiten der Fettsäuren eingetreten war. Die Azelainsäure wurde im hiesigen Institut schon mehrmals in frischen Pflanzenölen gefunden, z.B. von M.K. Singh im Sesamöl (85) und von B. Jäger im Olivenöl (86); somit ist es sehr wahrscheinlich, daß auch die aus den Rüböl-Säuren isolierte Azelainsäure mindestens teilweise bereits in dem aus den Samen gewonnenen Öl vorlag.

UNTERSUCHUNG EINES RÜBÖLS AUF NIEDERMOLEKULARE FETTSÄUREN

In dem voranstehenden Bericht sind viele Fettsäuren aufgeführt, die man bisher noch nicht als Bestandteile von Pflanzenfetten kannte. Besonders gilt dies für die große Zahl der beschriebenen niederen Homologen. Weil der Analyse ein Vorlauf aus einer technischen Destillation von Rüböl-Fettsäuren zugrunde lag, konnten allerdings Zweifel auftreten, ob die kurzkettigen Verbindungen tatsächlich schon im nativen Öl ursprünglich vorhanden waren oder ob sie sich vielleicht durch Oxydation oder Crackung erst nachträglich gebildet hatten. Gegen eine sekundäre Herkunft sprach, daß alle Individuen zwanglos als Produkte des Fettsäure-Stoffwechsels zu erklären waren und daß sich die Stellungen der Doppelbindungen in den ungesättigten Säuren nicht etwa als irgendwie statistisch gestreut, sondern als nach bestimmten Prinzipien angeordnet erwiesen. Trotzdem erschien es ratsam, noch ein frisches Öl aus bekannter Saat auf den Gehalt an niederen Carbonsäuren zu prüfen. Für diesen Zweck genügte es, die leichtflüchtigen Komponenten durch Destillation in einer Spitzenfraktion zu konzentrieren und als Methylester gas-chromatographisch zu untersuchen. Dazu war eine Anreicherung um mindestens 10^4 notwendig, wenn Anteile von der Größenordnung $10^{-6} \cdots 10^{-7}$ noch gut auswertbar registriert werden sollten.

Als Ausgangsmaterial dienten 2,65 kg eines frisch gepreßten Rüböls deutscher Ernte 1960, das ich dem freundlichen Entgegenkommen der Firma Harburger Ölwerke Brinckman & Mergell verdanke. Aus den durch Verseifen gewonnenen 2,44 kg Fettsäuren wurden die niedermolekularen Verbindungen durch eine Reihe von Hochvakuum-Destillationen in einer Spitzenfraktion von 21 g angereichert. Nach Abtrennen von 12 g hochschmelzender Anteile durch Tieftemperatur-Kristallisation wurden die im Filtrat verbliebenen Säuren durch Umestern mit Dimethylsulfit in die Methylester verwandelt und diese in einer Ringspaltsäule (Länge 50 cm, Spaltweite 1,5 mm) destilliert. Folgende Fraktionen wurden abgenommen:

$C_2 \cdots C_4$: 43 mg; $C_4 \cdots C_8$: 63 mg; $C_8 \cdots C_{16}$: 1,64 g.

Nach Entfernen der geringen Mengen unverseifbarer Begleitstoffe und im Fall der Fraktion $C_8 \cdots C_{16}$ Trennen über die Quecksilberaddukte in Gesättigte und Ungesättigte wurden die Ester gas-chromatographisch analysiert; sie zeigten die nachstehende Zusammensetzung (in Gew.-%, bezogen auf das Gesamt-Destillat aus der Säule nach Entfernen der unverseifbaren Stoffe; die Kurzbezeichnungen nennen die den Estern zugrunde liegenden Säuren, und zwar in der Form Kohlenstoffzahl : Zahl der Doppelbindungen, z.B. 7 : 0 = Heptansäure, 14 : 2 = Tetradekadiensäure):

Kurzbez.	Gew.-%	Kurzbez.	Gew.-%	Kurzbez.	Gew.-%
5:0	1,0	10:1	1,7	i-14:0	0,2
6:0	8,8	i-11:0	0,4	n-14:0	19,4
6:1	0,4	n-11:0	0,8	14:1	2,8
7:0	1,5	11:1	0,4	14:2	0,2
7:1	0,1	i-12:0	0,2	i-15:0	0,9
8:0	11,7	n-12:0	18,9	n-15:0	4,4
8:1	1,0	12:1	2,1	15:1	4,0
9:0	3,7	i-13:0	2,0	15:2	0,1
9:1	0,4	n-13:0	3,2	16:1	0,9
i-10:0	0,3	13:1	1,3	16:2	0,3
n-10:0	6,7			16:3	0,2

In einem vorangegangenen Übersichts-Chromatogramm waren auch noch kürzere – gesättigte und ungesättigte – Carbonsäuren bis hinab zur Essigsäure erkannt worden; eine Wiederholung der Analyse unter Bedingungen, die zu dem Siedebereich dieser Verbindungen paßten, war wegen Verlustes der Substanz leider nicht mehr möglich.

Mit den aufgeführten Ergebnissen wurde das an den zuerst untersuchten Rüböl-Fettsäuren (Thörl) erhaltene Bild bestätigt und erweitert. Im einzelnen ist bemerkenswert:

a) Bei den gesättigten Säuren waren von der Molekülgröße C_6 ab verzweigte Vertreter zu beobachten, die nach der Lage der Spitzen im Chromatogramm zwei verschiedenen Reihen angehörten. Nun war an höheren Isosäuren des Rüböls die (ω-1)-Methyl-Verzweigung für die Kohlenstoffzahlen 16 und 18 (1,60) bereits früher nachgewiesen und darüber hinaus im Laufe der vorliegenden Arbeit eine (ω-2)-methylverzweigte Verbindung, die d(+)-12-Methyl-tetradekansäure, gefunden worden. Dementsprechend sind die gas-chromatographisch festgestellten niederen Isosäuren wahrscheinlich ebenfalls ψ- oder χ-Methyl-carbonsäuren [1]), und zwar alternierend so, daß die Homologen mit gerader C-Zahl zur ersten, die mit ungerader C-Zahl zur zweiten Reihe gehören. Ein solches regelmäßiges Alternieren wurde schon von Weitkamp (70) bei den methyl-verzweigten Carbonsäuren des Wollfettes entdeckt.

b) Im polar gefahrenen Gas-Chromatogramm der ungesättigten Ester waren die Zacken nicht symmetrisch, sondern zeigten Knicke oder Schultern – eine Erscheinung, die nach der Erfahrung allgemein dann auftritt, wenn Isomere, die sich allein durch die Lage der Doppelbindungen unterscheiden, nebeneinander vorliegen. Tatsächlich waren ja auch bei der zuerst geschilderten Analyse ungesättigter Rüböl-Fettsäuren in allen Fällen solche Isomeren nachgewiesen worden.

---

[1]) $\psi = \omega - 1$; $\chi = \omega - 2$.

Um nun noch einen allgemeinen Blick über die Zusammensetzung des untersuchten Rüböls zu erhalten, wurden auch von den bei den Destillationen zurückgelassenen höhersiedenden Säuren sowie von dem Kristallisat Methylester hergestellt und gas-chromatographisch ausgewertet. Damit trotz der Vielteiligkeit der Gemische übersichtliche Chromatogramme zustande kamen, wurde eine unpolare stationäre Phase (Apiezonfett) gewählt, so daß alle Ungesättigten derselben Kettenlänge praktisch gleichzeitig eluiert und angezeigt wurden. Die nachstehende Gegenüberstellung sämtlicher für dieses Öl gefundenen Werte (in Gew.-% der Gesamt-Fettsäuren) mit den entsprechenden der Tabelle S. 61 ff. zeigt zwar Unterschiede, jedoch nicht größere, als für zwei Öle verschiedener Herkunft zu erwarten sind. Da dies speziell auch für die kurzkettigen Säuren gilt, bestehen keine Zweifel mehr an ihrem natürlichen Ursprung.

C-Zahl	Gesättigte Fettsäuren		Ungesättigte Fettsäuren	
	Öl 1960	Tab. S. 61 ff.	Öl 1960	Tab. S. 61 ff.
5	0,001			
6	0,01	(>0,0005)	0,0006	(>0,00003)
7	0,002	0,003	0,0002	0,0003
8	0,02	0,03	0,002	0,0008
9	0,005	0,008	0,0005	0,0005
10	0,01	0,008	0,004	0,003
11	0,005	0,004	0,002	0,001
12	0,04	0,03	0,005	0,003
13	0,01	0,005	0,003	0,001
14	0,1	0,1	0,02	0,007
15	0,06	0,008	0,04	0,002
16	3,0	2,0	0,3	0,08
17	0,1	0,02	0,2	0,004
18	0,8	0,3	29,4	32,6
19	0,1	0,01	0,3	
20	0,7	0,2	10,5	11,2
21	0,1	0,01	0,2	
22	0,7	0,5	51,8	52,0
23	0,1	0,01	0,3	
24	0,2	1,0	0,8	

EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN

I. Stufenweise oxydative Spaltung von Oktadecen-Verbindungen

1. Darstellung hochkonzentrierten Wasserstoffperoxyds

Nach Bellinger und Mitarbeitern (87) erhält man hochkonzentriertes Wasserstoffperoxyd am einfachsten durch eine Destillation des handelsüblichen 30 ··· 35-proz. Produkts mit einer gut wirksamen Fraktionierkolonne, bis der Blasenrückstand die gewünschte Konzentration erreicht hat. Dieses Präparat ist allerdings nicht rein, sondern enthält die im Ausgangsmaterial vorhandenen Stabilisatoren und nichtflüchtigen Verunreinigungen im Verhältnis der Volumenverminderung angereichert, doch stören diese Stoffe bei der späteren Verwendung im allgemeinen nicht.

Als Fraktionierapparatur benutzte ich eine luftgekühlte Ringspaltsäule (Länge 50 cm, Spaltweite 4 mm). Darin wurde 30-proz. Wasserstoffperoxyd bei 9 Torr in der Vorlage (Vorlage in Eis) unter sehr langsamem Steigern der Badtemperatur auf 60 ··· 70 °C destilliert, bis die Dampftemperatur im oberen Teil der Säule 47 °C betrug. Die Analysen des Rückstandes zeigten Wasserstoffperoxyd-Gehalte von 96 ··· 99 %; die Ausbeute betrug etwa 90%.

Hochkonzentriertes Wasserstoffperoxyd ist empfindlich gegen Alkali; als Gefäßmaterial eignen sich daher nur Jenaer oder Pyrex-Glas sowie Polystyrol oder Polyvinylchlorid.

Die maßanalytische Bestimmung erfolgt besser jodometrisch als mit Kaliumpermanganat, weil dann die organischen Beimengungen nicht stören. 0,1 ml werden in einem Meßkolben mit Wasser auf 100 ml verdünnt; hiervon werden 20 ml zu einer in einem Jodzahl-Kolben befindlichen, mit 12 ml 2 n Schwefelsäure angesäuerten Lösung von 0,4 g Kaliumjodid in 15 ml Wasser gegeben; nach einer Viertelstunde wird das ausgeschiedene Jod mit 0,05 n Natriumthiosulfat-Lösung titriert.

2. Hydroxylierung über Hydroxy-formoxylierung

10 mMol Öl- oder Elaidinsäure (oder ihre Methylester) wurden in 8,5 ml 98 ··· 100-proz. Ameisensäure, der 0,05 ml konz. Schwefelsäure zugesetzt war, gelöst. Dann wurden 10,3 mMol hochkonzentrierten Wasser-

stoffperoxyds (z.B. 0,25 ml eines 97-proz. Präparates) unter Umschwenken so zugegeben, daß die Temperatur der Mischung 25 ··· 30 °C betrug. Die Reaktion war stark exotherm, und die anfängliche Trübung verschwand in wenigen Minuten. Nach der Zugabe des Peroxyds und dem Abklingen der Wärmeentwicklung wurde noch zwei Stunden bei 40 °C gehalten. Das Produkt wurde in 30 ml Eiswasser gegossen und dann fünfmal mit je 10 ml Diäthyläther ausgezogen. Nach Waschen der Extrakte mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb die jeweilige Hydroxyformoxy-Verbindung als zähes Öl in quantitativer Ausbeute.

Die Umwandlung der Formoxygruppe in eine Hydroxygruppe gelang entweder durch Verseifen mit äthanolischer Kalilauge oder durch halbstündiges Erhitzen mit 2-proz. methanolischer Salzsäure unter langsamem Abdestillieren von Ameisensäure-methylester. Nach dem ersten Verfahren wurden durch Ansäuern, Ausäthern und Eindampfen die Dihydroxy s ä u r e n, nach dem andern durch Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck die Dihydroxy e s t e r erhalten. Die Ausbeuten an den fast reinen Rohprodukten (JZ < 1) lagen über 95%. Durch Umkristallisieren – die Säuren aus Diisopropyläther, die Ester aus Benzin (Kp 90 ··· 110 °C) – ließen sich leicht die reinen Verbindungen gewinnen.

3. Glykolspaltung und Oxydation der Spalt-Aldehyde

In Anlehnung an R o s s und Mitarbeiter (88) wurde wie folgt verfahren: Die Lösung von 1 mMol Dihydroxyverbindung in 15 ml Äthanol wurde mit 285 mg (1,25 mMol) Perjodsäure, gelöst in 10 ml Äthanol, versetzt. Jodometrisch [1]) wurde festgestellt, daß die Glykolspaltung bereits nach zehn Minuten praktisch zu Ende war. Nach einstündigem Stehen bei Raumtemperatur wurden 40 ml Wasser, 1 ml konz. Salzsäure und 1,5 g Kaliumjodid zugefügt, das ausgeschiedene Jod mit Natriumarsenit-Lösung reduziert und die Spalt-Aldehyde mit Diäthyläther ausgezogen. Nach Verdampfen des Äthers wurden zum Rückstand 2 ml 98 ··· 100 - proz. Ameisensäure und 0,2 ml hochkonzentrierten Wasserstoffperoxyds gegeben; die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden stehengelassen, dann mit Natriumhydroxyd alkalisch gemacht, zum Zerstören der Ameisensäure mit 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung in geringem Überschuß versetzt, mit Schwefeldioxyd entfärbt [2]) und mit Schwefelsäure angesäuert. Nunmehr wurden die Spaltsäuren ausgeäthert und nach Abdampfen des Lösungsmittels in 25 ml n-Butanol/Chloroform 1 : 99 aufgenommen. Je 1 ml dieser Lösung wurde an 10 g auf pH 6,5 gepufferten Kieselgels

---

[1]) Je 0,2 ml Reaktionslösung wurden mit 2 ml Wasser verdünnt und mit 0,01-n Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert. Danach wurden 50 mg Natriumhydrogencarbonat sowie 10 mg Kaliumjodid zugefügt und das ausgeschiedene Jod mit n/250 Natriumarsenit-Lösung titriert.

[2]) War von Dihydroxy e s t e r n ausgegangen worden, dann wurde an dieser Stelle noch eine halbstündige Verseifung mit Kalilauge eingeschaltet.

chromatographiert; mit dem Gemisch 1:99 wurde Pelargonsäure, mit 5:95 Azelainsäure desorbiert. Die Ausbeuten an Azelainsäure betrugen 90 ··· 95%, an Pelargonsäure 85 ··· 90%, bezogen auf die zur Spaltung eingesetzte ungesättigte Verbindung.

II. Epoxydation ungesättigter Oktadeka-Ester

1. Darstellung der Peroxybenzoesäure

100 g „Dibenzoylperoxyd (angefeuchtet)" (Riedel - de Haën; etwa 30% Wasser) wurden mit 200 ml Chloroform verrührt. Die abgetrennte organische Schicht wurde mit Natriumsulfat getrocknet und in 400 ml Methanol getropft. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Peroxyds – 54 g – wurde das Filtrat auf −20 °C gekühlt und eine Stunde stehengelassen; dabei schieden sich weitere 15 g aus. Gesamte Ausbeute: 69 g Dibenzoylperoxyd.

40 g Dibenzoylperoxyd wurden in 160 ml Chloroform aufgenommen und auf −5 °C gekühlt. Ferner wurden 4,3 g Natrium in 80 ml absoluten Methanols gelöst und auf −5 ··· −10 °C abgekühlt. Die Peroxydlösung wurde nun so langsam zugesetzt, daß die Temperatur in demselben Bereich blieb (alle Operationen unter kräftigem Turbinieren in einem 500-ml-Dreihals-Rundkolben mit Innenthermometer). Dann wurden 120 ml Eiswasser zugefügt und die Mischung in einen Scheidetrichter überführt, der in einem Kältebad von −10 °C stand. Nach Zusatz von weiterem Eiswasser (350 ml) wurde kräftig geschüttelt und 5 min absitzen gelassen. Die wässerige Phase wurde noch zweimal mit je 80 ml Chloroform unter Verwerfen der geringen Emulsionsschichten gereinigt. Die so erhaltene Natrium-peroxybenzoat-Lösung wurde nun mit 190 ml vorgekühlter 1 n Schwefelsäure bei −5 °C angesäuert und mit je 80 ml kalten Chloroforms dreimal ausgezogen. Die vereinigten Extrakte wurden zweimal mit je 50 ml Eiswasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Schließlich wurde das Lösungsmittel entfernt, zuerst auf einem Wasserbad von 25 °C im getrockneten Luftstrom, dann 30 min bei 30 °C und 10 Torr. Ausbeute: 16,5 g rohe Peroxybenzoesäure.

Analyse des Produkts: 95,0 mg wurden in 5 ml Eisessig gelöst; nach Zufügen von 0,5 g Natriumjodid wurde 5 min stehengelassen, dann mit Wasser verdünnt und mit 0,1-n Natriumthiosulfatlösung titriert. Verbrauch: 6,662 ml entspr. 92,0 mg Peroxybenzoesäure. Das Rohprodukt war demnach 97-prozentig. Die Ausbeute an reiner Peroxysäure betrug somit 70% d.Th.

Beständigkeit der Peroxybenzoesäure in chloroformiger Lösung: (a) Raumtemperatur: 0,4 g Peroxybenzoesäure wurden in 6 ml Chloroform gelöst; von Zeit zu Zeit wurde 0,1 ml entnommen, mit 2 ml Eisessig und 50 mg Natriumjodid versetzt, nach 5 min mit Wasser verdünnt und mit 0,1-n Natriumthiosulfatlösung titriert. Es ergab sich ein Verlust an Peroxysauerstoff von ca. 5% in vier Wochen. - (b) Erhitzen unter Rückfluß: Der Verlust an Peroxysauerstoff betrug ca. 3%/h, bei gleichzeitigem Einstrahlen ultravioletten Lichtes ca. 5%/h.

2. Epoxydation von Ölsäure- und Elaidinsäure-methylester

2,37 g (8 mMol) Ölsäure-methylester wurden in 6 ml Chloroform gelöst und bei −5 °C unter mechanischem Rühren mit einer Lösung von 1,4 g (10 mMol) Peroxybenzoesäure in 6 ml Chloroform tropfenweise versetzt. Die Reaktionsmischung wurde sich allmählich auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Nach 45 Stunden wurden die Säuren (Benzoesäure und überschüssige Peroxybenzoesäure) durch Einleiten von Ammoniak bei 0 °C ausgefällt und abfiltriert; dann wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft. Der Rückstand zeigte die Jodzahl 34,2 (Ölsäure-methylester theor. 85,62) und enthielt 3,1 % Epoxy-Sauerstoff (Epoxystearinsäure-methylester theor. 5,12 %), bestand also zu 60% aus Epoxyester und zu 40% aus unumgesetztem Olefin. Durch Kristallisation aus Aceton (10-proz. Lösung, −50 °C) wurde der cis-9.10-Epoxy-stearinsäure-methylester isoliert. Ausbeute 1,1 g (45% d.Th.); Schmelzpunkt 15,5 °C.

In der gleichen Weise wurden 2,37 g (8 mMol) Elaidinsäuremethylester epoxydiert. Das Produkt zeigte die Jodzahl 30,0 und enthielt 3,3 % Epoxy-Sauerstoff; mithin war der Elaidinsäureester zu 65 % umgesetzt worden. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton (10-proz. Lösung, −30 °C) wurde der trans-9.10-Epoxy-stearinsäure-methylester rein gewonnen. Ausbeute 1,2 g (48% d.Th.); Schmelzpunkt 32 °C.

3. Epoxydation von α-Linolsäure-methylester

Zu einer auf −5 °C gekühlten Lösung von 0,1 g (0,72 mMol) Peroxybenzoesäure in 2 ml Tetrachlormethan wurden unter mechanischem Rühren 0,1 g (0,34 mMol) α-Linolsäure-methylester in 4 ml des gleichen Lösungsmittels binnen 10 min getropft und dann noch 10 mg Jod zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde, im Kältebad verbleibend, sich mit diesem allmählich auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Um den Fortgang der Reaktion zu beobachten, wurden von Zeit zu Zeit 0,2 ml entnommen und die unverbrauchte Peroxybenzoesäure jodometrisch bestimmt. Es wurde gefunden:

Dauer	Erreichte Temperatur	Umgesetzte Doppelbindungen
1 h	+ 5 °C	46 %
4,5 "	14 "	78 "
16,5 "	16 "	98 "
27,5 "	16 "	101 "

Nach insgesamt 30 Stunden wurde die Reaktionsmischung mit 10 ml 5-proz. Kaliumcarbonatlösung überschichtet und mit Äther verdünnt, bis sie leichter als die wäßrige Schicht war, noch zweimal mit Carbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillie-

ren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck hinterblieb ein farbloser, kristallin erstarrender Rückstand von 0,12 g mit 8,6 % Epoxy-Sauerstoff, entsprechend 0,105 g 9.10;12.13-Diepoxy-stearinsäure-methylester; theor. zu erwarten 0,11 g ⟶ Ausbeute 95%. Umkristallisieren aus Aceton (10-proz. Lösungen, −45 °C) ergab den reinen Diepoxyester vom Schmelzpunkt 32 °C.

III. Aufarbeitung eines Rüböls zu den Methylestern der niedermolekularen Fettsäuren

2,65 kg Rüböl wurden mit 390 g Natriumhydroxyd in 3,5 l Isopropanol/Wasser 5 : 2 (V : V) verseift (80 °C, 2 Std.). Die Seifenlösung wurde in einem Schaumscheider unter vermindertem Druck eingedampft und dies nach Zusatz von Wasser zweimal wiederholt, um den Alkohol sicher zu entfernen.

Der Rückstand – ein gelber, steifer Brei, der noch etwa 4 l Wasser enthielt – wurde portionsweise in 820 ml (entspr. 110% d.Th., bezogen auf das eingesetzte Natriumhydroxyd) konz. Salzsäure eingetragen. Die Zersetzung der Seifen blieb bei Raumtemperatur wegen starker Emulsionsbildung unvollständig; deswegen wurde im Wasserbad unter Rühren erwärmt, bis die Emulsion gebrochen war. Nach Erkalten wurde die wäßrige Phase mit einem Heber abgezogen und die Fettsäureschicht mit 150 ml halbkonz. Salzsäure in der Wärme geschüttelt. Nach Entfernen der Salzsäurephase wurden die Fettsäuren in der gleichen Weise zweimal mit Wasser gewaschen und dann durch ein Kochsalzbett filtriert. Der darauf zurückgebliebene Schlamm – 300 g – bestand zum Teil aus unverseiften Glyceriden; er wurde nachverseift und lieferte weitere 60 g Fettsäuren. Die gesamte Fettsäureausbeute betrug 2,44 kg.

Die salzsauren und wäßrigen Phasen wurden mit Äther erschöpfend ausgezogen, um etwa gelöste niedere Fettsäuren zu gewinnen. Der Abdampfrückstand – nur wenige mg – enthielt jedoch keine solchen Verbindungen.

Die Fettsäuren wurden nun in Teilen von 0,8 kg aus einem Rundkolben im Hochvakuum destilliert und jeweils ein Drittel in zwei auf −78 °C gekühlten Vorlagen aufgefangen. Mit dem gesamten Destillat – 823 g – wurde ebenso verfahren und die hierbei gewonnene Spitzenfraktion von 276 g in weiteren Gängen bis auf 21 g reduziert, in denen nun der größte Teil der niederen Fettsäuren gesammelt sein mußte. Dieses durch ausgeschiedene höhere gesättigte Fettsäuren halbfeste Produkt wurde in 350 ml Äther gelöst und auf −40 °C gekühlt; der Niederschlag wurde noch zweimal unter den gleichen Bedingungen umkristallisiert und bestand nach einem Gas-Chromatogramm der Methylester zu > 70% aus Palmitinsäure, außerdem aus Myristin-, n-Pentadekan-, n-Heptadekan- und Stearinsäure sowie geringen Mengen entsprechender Isoverbindungen.

Die vereinigten ätherischen Mutterlaugen hinterließen beim Entfernen des Lösungsmittels 8,35 g Rückstand. Um mitgegangene Anteile leichtflüchtiger Fettsäuren wiederzugewinnen, wurde der abdestillierte Äther mit 15 ml 2n Kaliumcarbonatlösung ausgezogen; nach Ansäuern durch Einleiten

von Chlorwasserstoff, erschöpfendem Ausäthern und Eindampfen der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung hinterblieben 0,46 g. In gleicher Weise wurden aus dem hier abdestillierten Äther weitere 0,16 g gewonnen.

Die vereinigten Rückstände – 8,97 g – rochen stark nach niederen Fettsäuren, jedoch ergab eine Äquivalentgewichts-Bestimmung den noch recht hohen Wert 267. Das nach Abzug der Einwaagen für die Analysen übrige Produkt – 8,81 g – enthielt somit 33 mäqu Säuren und wurde durch Umestern mit 3,52 g (32 mäqu) Dimethylsulfit in die Methylester verwandelt [1]). Der geringe Unterschuß wurde gewählt, um sicherzustellen, daß das Sulfit vollständig umgesetzt wurde; weil es bei 125 °C/760 Torr siedet, hätte ein nicht verbrauchter Rest später bei der Analyse der niederen Fettsäureester unzweifelhaft gestört (zum Vergleich: Crotonsäure-methylester Kp 121 °C; n-Valeriansäure-methylester Kp 128 °C).

Die getrocknete ätherische Esterlösung wurde dann in einer Ringspaltsäule (Länge 50 cm, Spaltbreite 1,5 mm) destilliert, und zwar in drei Abschnitten:

(1) Normaldruck; 1 Vorlage bei −78 °C; Bad bis 50 °C; Mantel 35 °C. Destillat: Äther.

(2) 10 Torr am Kopf der Säule; je 1 Vorlage bei −78 und −183 °C; Bad bis 160 °C; Mantel 45 °C. Destillat:
Vorlage −183 °C: Äther (0,6 g) und Ester $C_2 \cdots C_4$ (43 mg);
" − 78 °C: Ester $C_4 \cdots C_8$ (63 mg) [2]).

(3) 0,02 Torr am Kopf der Säule; 2 Vorlagen bei −78 °C; Bad bis 160 °C. Es wurde destilliert, bis am Kopf der Säule Ölsäure-methylester erschien. Destillat: Ester $C_8 \cdots C_{16}$ (1,64 g).

Die in Blase und Säule verbliebene Substanz – 5,3 g – bestand aus Ölsäure-methylester mit 5% Palmitinsäure-methylester.

Zum Entfernen von Neutralstoffen wurden die Destillate etwas verschieden behandelt:

a) Die unter (2) gewonnenen Destillate wurden vereinigt und mit 10 ml 0,25 n methanolischer Natronlauge in einem geschlossenen Rohr verseift (2 Std., 60 °C). Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rück-

---

[1]) Es wurde ähnlich Voss und Blanke (89) verfahren. Das Dimethylsulfit wurde dem Carbonsäure-Präparat zugesetzt und unter Kühlung 0,2 g Chlorwasserstoff eingeleitet. Dann wurde langsam auf 50 °C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten; so lief die Schwefeldioxyd-Entwicklung ohne Heftigkeit ab. Nach Erkalten wurden 50 ml Äther durch den Rückflußkühler gegeben und dann die ätherische Esterlösung mit gesättigter Natriumchloridlösung, 0,2 n Natriumcarbonatlösung und nochmals mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.

[2]) Die Kohlenstoff-Zahlen beziehen sich auf die den Methylestern zugrunde liegenden Carbonsäuren.

stand in 3 ml Wasser aufgenommen und durch Ausäthern von Neutralstoffen (34 mg) befreit. Sodann wurde das Wasser unter vermindertem Druck völlig entfernt und das trockene Salzgemisch in 2 ml Methanol aufgenommen. Nach Einleiten von 0,13 g Chlorwasserstoff wurde im geschlossenen Rohr 2 h auf 70 °C erhitzt. Das abgekühlte Produkt wurde mit 8 ml Wasser verdünnt und diese Lösung bei 5 °C mit je 10 ml Äthylchlorid ausgezogen. Die Extrakte wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung, danach mit 0,2 n Natriumcarbonatlösung und nochmals mit Natriumchloridlösung gewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Nach vorsichtigem Abdampfen des Äthylchlorids hinterblieben 68 mg Methylester $C_2 \cdots C_8$; Jodzahl (nach Savary): 25.

b) Das unter (3) gewonnene Destillat wurde mit 0,8 g Natriumhydroxyd in 20 ml 90-proz. wäßrigen Methanols verseift. Nach Eindampfen zur Trockne wurde in 15 ml Wasser aufgenommen, ausgeäthert und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedenen Fettsäuren wurden in Äther aufgenommen und nach Abdampfen des Lösungsmittels mit 2-proz. methanolischer Salzsäure verestert. Schließlich wurden die Ester bei 0,5 Torr im Zwei-Kugel-Rohr destilliert. Ausbeute: 1,49 g Methylester $C_8 \cdots C_{16}$.

Nunmehr wurden die beiden gereinigten Ester-Präparate nach dem Quecksilberaddukt-Verfahren in gesättigte und ungesättigte Anteile zerlegt ; Jodzahlen der ungesättigten: 140 bzw. 103.

Über die Ergebnisse der gas-chromatographischen Auswertung der Fraktionen ist auf S. 69 ff. berichtet.

IV. Trennung der Hexadecenester in die Stereoisomeren

Das Ultrarot-Spektrum der Hexadecenester zeigte etwa 5% Gehalt an trans-Verbindungen. Diese wurden unter Benutzung des Verfahrens von Andreas abgetrennt; das Prinzip wurde auf S. 16 erläutert.

Die dafür einzusetzende Quecksilber(II)-acetat-Menge n (in mMol) richtet sich nach der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (a = mMol cis-, b = mMol trans-Ester), nach der verlangten Anreicherung A (= Molverhältnis trans-Ester : cis-Ester) und dem Verhältnis $K = k_1 : k_2$ (k_1 = Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante der Adduktbildung für die cis-Ester, k_2 = desgl. für die trans-Ester). Wie im „Mathematischen Anhang" gezeigt wird, läßt sich mit Hilfe dieser Größen die folgende Gleichung ableiten, nach der die anzuwendende Quecksilber(II)-acetat-Menge leicht zu errechnen ist:

$$n = a + b \cdot \left(1 - \frac{A+1}{A} \sqrt[K-1]{\frac{b}{a \cdot A}} \right)$$

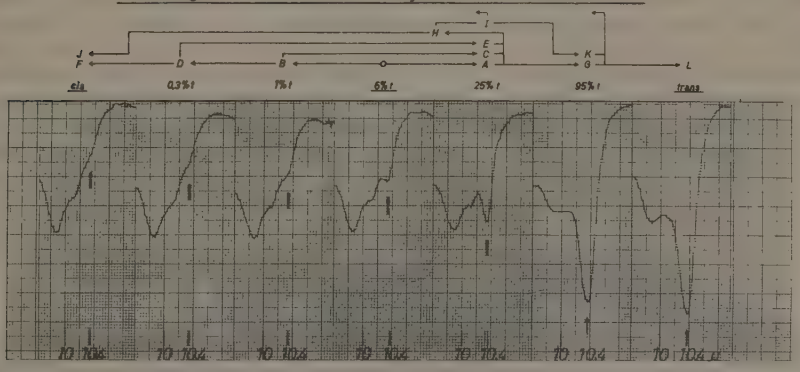
Das Gemisch der isomeren Hexadecenester – 35,5 g (132 mMol); trans-Gehalt ca. 5% (rd. 7 mMol) – sollte zunächst zu einem Produkt aufgearbeitet werden, in dem die trans-Ester auf ca. 25% angereichert waren. In die oben formulierte Gleichung war also einzusetzen:

$$b = 7\,; \quad a = 132 - 7 = 125\,; \quad A = 25 : 75 = 1 : 3\,;$$

als RG-Verhältnis K wurde der von Andreas für die Oktadecen-Verbindungen Ölsäure-/Elaidinsäure-methylester ermittelte Wert 12,5 benutzt. Diese Größen, in die erwähnte Gleichung eingesetzt, ergaben 108 mMol entspr. 34,45 g Quecksilber(II)-acetat. Mit dieser Menge wurden die Hexadecenester in Methanol drei Tage stehengelassen; das Produkt wurde zwischen 95-proz. wäßrigem Methanol und Isooktan mit Scheidetrichtern im Gegenstrom verteilt und so in nichtumgesetzte Ester und Addukte getrennt. Nach Berechnung und Ultrarot-Spektren enthielten die unumgesetzten Ester – A: 24 mMol – 25%, die aus den Addukten regenerierten – B: 108 mMol – noch 1% trans-Anteile. Nun wurde B mit 105 mMol Quecksilber(II)-acetat reagieren gelassen und ergab entsprechend C (3 mMol) mit 25% und D (105 mMol) mit 0,3% trans-Ester (berechnet). D, mit 104 mMol Acetat umgesetzt, lieferte analog E und F; F zeigte im Ultrarot-Spektrum keine trans-Absorption bei 10,4 μ, war also reiner cis-Ester. Somit waren die trans-Ester in A, C und E konzentriert. Diese Fraktionen – zusammen 27,7 mMol – wurden vereinigt und in gleicher Weise nach dem im Kopf der untenstehenden Abbildung angegebenen Schema in mehreren Schritten zu einem 95% trans-Ester enthaltenden Produkt – G, K – aufgearbeitet. Davon wurden im ganzen 1,9 g gewonnen und dreimal aus 10-proz. acetonischer Lösung bei –55 °C umkristallisiert. Das Kristallisat zeigte die Jodzahl 88,7, enthielt demnach noch gesättigte Anteile, die hier angereichert waren. Es wurde deshalb vollständig mit Quecksilber(II)-acetat umgesetzt und an Kieselgel chromatographiert.

Die aus dem reinen Addukt zurückgewonnenen Ester – L: 1,3 g – zeigten den Schmelzpunkt –12 ··· –11,8 °C und die Jodzahl 94,4 (ber. 94,57); sie waren nach dem Gas-Chromatogramm rein C_{16}-Monoen und absorbierten bei 10,4 μ wie die Methylester der Elaidinsäure und einer durch Elaidinieren hergestellten trans-Hexadecen-(9)-säure. Die Substanz war daher als reiner trans-Hexadecensäure-methylester anzusprechen.

Trennung der Hexadecensäure-methylester in die Stereoisomeren



Auch die cis-Ester waren nach dem Gas-Chromatogramm frei von Homologen; sie zeigten den Schmelzpunkt $-45 \cdots -41\,^{\circ}C$ sowie die Jodzahl 94,5 (theor. 94,57).

Damit waren die eingesetzten 35,5 g Hexadecenester aufgetrennt in

32,6 g reine cis-Ester,
1,3 g reine trans-Ester,
0,8 g ungetrennte Zwischenläufe,
0,8 g Verlust (entspr. 2,5 %).

V. Umwandlung mehrfach-ungesättigter Hexadeka-Ester in Hexadekapolyenyl-methyl-äther

Das im folgenden beschriebene Verfahren benutzte die Arbeiten von Ligthelm, v. Rudloff und Sutton (90) sowie von Hurd und Saunders (91).

Zu einer absolut-ätherischen Lösung (25 ml) von 70 mg Lithiumalanat wurde eine ebensolche von 0,5 g Hexadekapolyenester (JZ 237) so zugetropft, daß die Reaktionsmischung leicht siedete. Nach der Zugabe wurde das Sieden mit Hilfe eines Wasserbades noch eine Stunde fortgesetzt; bei allen diesen Operationen wurde sorgfältig auf Feuchtigkeitsausschluß geachtet. Schließlich wurde das Produkt in Eiswasser abgekühlt und der Alanat-Überschuß durch Zutropfen von 10-proz. Schwefelsäure zerstört. Die ungesättigten Alkohole wurden ausgeäthert und nach Entfernen des Lösungsmittels aus der mit Wasser gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten Lösung im Zwei-Kugel-Rohr destilliert. Ausbeute: 0,43 g; JZ 268 (ber. 268).

Diese Substanz wurde in 20 ml absoluten Äthers gelöst und langsam zu einer gut gerührten Suspension von 50 mg Natriumhydrid in 10 ml absoluten Äthers getropft. Nach 12 h wurde der Äther abgedampft und der graue pastige Rückstand mit 0,5 g Methyljodid versetzt. Nach Abklingen der Wärme-Entwicklung wurde über Nacht weitergerührt, dann mit 20 ml absoluten Äthers versetzt, filtriert und der Filterrückstand mit absolutem Äther nachgewaschen. Nunmehr wurden die vereinigten ätherischen Lösungen auf 10 ml eingeengt und in vorstehend beschriebener Weise mit 20 mg Natriumhydrid, das Reaktionsprodukt davon mit 0,5 g Methyljodid nachbehandelt. Der nach Eindampfen der letzten ätherischen Lösung hinterbliebene Rückstand wurde im Zwei-Kugel-Rohr destilliert (Kp $140 \cdots 150\,^{\circ}C$ bei 1 Torr) und erbrachte 0,42 g Hexadekapolyenyl-methyl-äther mit der Jodzahl 248,5 (ber. 250).

VI. Quecksilberaddukt des Crotonsäure-methylesters

0,5 g (5 mMol) Crotonsäure-methylester wurden mit 2,4 g (7,5 mMol entspr. 50% Überschuß) Quecksilber(II)-acetat in 24 ml Methanol vier Tage

unter Lichtausschluß reagieren gelassen. Dann wurde mit 6 ml Wasser verdünnt und nach Art einer Gegenstromverteilung mehrmals mit je 15 ml Pentan extrahiert. Nichtumgesetzter Crotonsäureester mußte nun in dem Pentan gesammelt sein. Dieses hinterließ bei vorsichtigem Eindampfen einen geringen Rückstand, der jedoch kein Crotonester war. Die vereinigten Methanolphasen wurden unter vermindertem Druck auf 10 ml eingeengt und mit 20 ml Benzol (in drei Teilen) ausgezogen. Diese Lösung, die das Addukt des Crotonesters enthalten mußte, wurde mit Natriumsulfat getrocknet und auf eine Säule von 25 g Kieselgel gegeben. Dann wurde mit je 200 ml Benzol, Diäthyläther und Methanol nacheinander gewaschen; erst das Methanol zeigte eine – aber nur schwache – Quecksilber-Reaktion. Sofort eluiert wurde das Addukt dagegen mit Methanol (oder Äther) + 5% Eisessig. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Addukt durch Schütteln mit Methanol, halbkonzentrierter Salzsäure und Pentan (3 - 3 - 6 ml) zersetzt und die Methanolschicht noch einmal mit 6 ml Pentan ausgezogen. Die vereinigten Pentanphasen wurden mit gesättigter Natriumchloridlösung entsäuert und hinterließen beim Abdampfen 0,4 g Crotonsäureester, 80% des eingesetzten Esters entsprechend. Die fehlende Estermenge dürfte hauptsächlich auf Verflüchtigung beim Eindampfen der Lösung zurückzuführen sein, so daß die genannten 80% als Maß für die Vollständigkeit des Umsatzes Ester ⟶ Addukt ⟶ Ester einen zu niedrigen Wert darstellen.

Dieser Versuch ergab, daß sich auch Δ2-Doppelbindungen praktisch quantitativ methoxymercurieren lassen. Wie Parallelansätze unter verschiedenen Bedingungen zeigten, erfolgt der Umsatz aber erheblich langsamer als bei größerem Abstande zwischen Doppelbindung und Estergruppe.

VII. Darstellung von α-Linolsäure-methylester

19 g 9.10.12.13-Tetrabrom-stearinsäure, 14 g Zinkstaub und 30 ml Methanol wurden unter Rühren in Stickstoff-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Dann wurden im Laufe einer halben Stunde 20 ml 5 n methanolische Salzsäure zugetropft und das Ganze noch eine Stunde sieden gelassen. Beim Erkalten schied sich ein gelbes Öl an der Oberfläche aus; es wurde nach Zugabe von 50 ml Wasser in Petroläther (Kp 30···50 °C) aufgenommen. Diese Lösung nun wurde mit Wasser bromidfrei gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abdampfen des Petroläthers hinterbliebene Öl wurde im Zwei-Kugel-Rohr bei 110 °C / 10^{-3} Torr destilliert. Ausbeute: 8,7 g (94% d.Th.); Jodzahl 172,9 (theor. 172,4).

VIII. Darstellung von α-Linolensäure-methylester

Es wurde analog der Vorschrift für α-Linolsäure-methylester verfahren. Die eingesetzten Mengen waren: 24,2 g 9.10.12.13.15.16-Hexabrom-stearinsäure, 27 g Zinkstaub, 50 ml Methanol p.a., 50 ml 5 n methanolische Salzsäure. Ausbeute: 9,3 g (100% d.Th.); Jodzahl 259,7 (theor. 260,4).

IX. Qualitative und quantitative Bestimmung von Mono- und Dicarbonsäuren durch chromatographische Verfahren

Zur qualitativen Bestimmung der bei dem v.-Rudloff-Verfahren anfallenden Spaltsäuren chromatographierte ich diese im aufsteigenden Flüssigkeitsstrom auf dem Papier 2043b Mgl der Firma Schleicher & Schüll. Als Laufmittel diente zur Trennung der Dicarbonsäuren bis C_{40} 1n Ammoniak in 78-proz. Äthanol (92). Um die hohen Glieder ($C_8 \cdots C_{40}$) gut zu differenzieren, wurde über eine Strecke von 30 cm entwickelt; dabei erwies es sich als zweckmäßig, den Papierstreifen auf ungefähr halber Länge zu knicken und an einem Bügel in das Chromatographiergefäß so einzuhängen, daß das Laufmittel zuerst auf-, dann abstieg; durch diese Anordnung wurden für jedes Chromatogramm lediglich acht bis zehn Stunden benötigt. Zum Trennen der Monocarbonsäuren bis C_{40} und der Dicarbonsäuren $> C_{40}$ benutzte ich das Gemisch Tetrahydrofuran/3n Ammoniak 4:1 nach Kalbe (93); hier genügte bereits eine Strecke von 20 cm, die von der aufsteigenden Flüssigkeitsfront in zwei bis drei Stunden durchlaufen war. Die fertigen Chromatogramme wurden eine halbe Stunde an der Luft getrocknet, zur Zerstörung der Ammonsalze 7 min in einen Trockenschrank von 100 °C gehängt und danach mit dem von Kalbe empfohlenen borat-gepufferten Methylrot-Indikator besprüht; die Säureflecke erschienen rot auf gelbem Grunde und mußten alsbald gekennzeichnet werden, weil sich die Chromatogramme nach und nach völlig röteten.

Die quantitative Bestimmung der Spaltsäuren erfolgte mittels Chromatographie an gepuffertem Kieselgel in der von Klenk und Bongard (55) beschriebenen Weise. Als Trägermaterial wählte ich „Kieselgel für die Verteilungs-Chromatographie" von Riedel-de Haën, nachdem es fein gemahlen, durch ein Sieb der Maschenweite 0,25 mm gegeben und mehrere Tage im Vakuum-Trockenschrank bei 130 °C getrocknet worden war. Zuweilen zeigten sich Kieselgele verschiedener Lieferungen trotz gleicher Vorbehandlung ungleichwertig; auf einem Gel gut gelingende Trennungen ließen sich auf einem anderen – auch mit abweichender Pufferung – nicht oder nur unvollkommen reproduzieren. Als Eluentien dienten Mischungen von n-Butanol und Chloroform in den Volumenverhältnissen 1:99, 5:95, 10:90, 20:80, 30:70. Die gepufferten Kieselgelsäulen lassen sich stark beladen; damit wurde es möglich, durch Auftragen größerer Spaltsäuremengen auch solche Komponenten zu erkennen und zu bestimmen, die nur in geringer Konzentration vorkamen und infolgedessen bei kleinen Einsätzen leicht übersehen worden wären. Für 0,2 mÄqu Spaltsäuren nahm ich 3 g Kieselgel als Säule von 1,5 cm Durchmesser und 12 cm Höhe; bei Trennungen größerer Mengen zeigte sich, daß man hierzu die Säulen besser entsprechend weiter als höher wählt. Die Elute wurden mit Hilfe des von Moyle et al. (94) beschriebenen einfachen Hebers in gleich großen Fraktionen aufgefangen und mit 0,03n methanolischer Natriummethylatlösung gegen Kresolrot (0,04% in Methanol) titriert. Durch Ausschütteln mit wäßriger Lauge, Ansäuern und Ausäthern wurden die titrierten Säuren wiedergewonnen, papierchromatographisch geprüft und nötigenfalls durch Mischschmelzpunkt mit authentischer Substanz, Überführen in das Amid oder in anderer geeigneter Weise identifiziert.

X. Über die Trennung von Mono- und Dicarbonsäureestern durch Chromatographie an Kieselgel

Im Laufe der vorliegenden Arbeit traten mehrmals Produkte ungesättigter Ester auf, deren Jodzahl zu niedrig lag und sich durch Wiederholen der Trennung über Quecksilberaddukte nicht erhöhte. Hierfür bot sich als naheliegende Erklärung an, daß gesättigte Ester beigemengt waren, die mit Hilfe einer polaren funktionellen Gruppe so fest am Kieselgel hafteten, daß sie nicht schon zusammen mit den unsubstituierten Monocarbonsäureestern, sondern erst mit den Monoen-Quecksilberaddukten eluiert wurden. Als solche polar substituierten Verbindungen kamen am wahrscheinlichsten Hydroxycarbonsäure-methylester und Dicarbonsäure-dimethylester in Frage.

Um die Trennbarkeit von Monosäureestern und Disäure-diestern an Kieselgel beurteilen zu können, wurden folgende Versuche durchgeführt: Je 0,3 g Mono- bzw. Dimethylester der Säuren M5, M10, D6, D9 und D13 [1]) sowie der Hendecen-(10)-säure wurden aus Petroläther (Kp 30 ··· 50 °C) an einer Säule von 9 g Kieselgel („für die Verteilungs-Chromatographie" von Riedel - de Haën; ungemahlen) adsorbiert. Beim Waschen mit Benzol wurden die gesättigten Monosäureester sofort abgelöst, für den stärker polaren ungesättigten Ester wurden zwei Säulenvolumina desselben Eluens benötigt; die Dicarbonsäureester wurden mit fünf Säulenvolumina reinen Benzols noch nicht eluiert, sogleich aber mit Benzol/Diäthyläther 1 : 1.

Damit war die Eignung von Kieselgelsäulen zur Trennung von Mono- und Dicarbonsäureestern in dem abgesteckten Rahmen erwiesen; sie wurde am praktischen Beispiel der Rüböl-Tridecenfraktion durch die Isolierung des Azelainsäure-dimethylesters (S. 60) bestätigt. Für die breitere Anwendung des Verfahrens steht eine Untersuchung über das Verhalten kürzerer Monocarbonsäureester als M5 und längerer Diester als D13 sowie über die Belastbarkeit des Säulenmaterials noch aus.

XI. Bestimmung der Jodzahl nach Savary

Die Reaktionsfähigkeit der olefinischen Bindung ungesättigter Säuren und Ester wird in der Nähe der Carboxyl- bzw. Estergruppe durch diese wesentlich beeinflußt; je geringer die Entfernung ist, desto träger verlaufen alle Reaktionen zur Bestimmung der Jodzahl. Eckert und Halla (95) fanden, daß das Verfahren von Hübl in der Reihe Δ2-, Δ3-, Δ4-Oktadecensäure nur 9 - 16 - 27 % der jeweiligen theoretischen Jodzahl ergab. Gleichfalls zu kleine Werte fanden Ponzio und Gastaldi (96) an Crotonsäure, Hexadecen-(2)- und Oktadecen-(2)-säure nach den Verfahren von Hanuš, Hübl und Wijs. Savary (72) prüfte die Methoden von Hanuš, Woburn, Wijs und Kaufmann an Nonen-(2)-, Tetradecen-(2)-, Heptadecen-(2)- und Nonadecen-(2)-säure, wobei er das Lösungsmittel Chloroform

---

[1]) Siehe Fußnote S. 24.

durch Tetrachlorkohlenstoff ersetzte, den Überschuß der Reagentien bis zu 2000% d.Th. erhöhte und die Reaktionszeiten bis zu 60 Stunden verlängerte; jedoch gab auch unter solchen übersteigerten Bedingungen nur das Verfahren von Kaufmann zutreffende Resultate.

Als in der vorliegenden Arbeit bei niedermolekularen ungesättigten Estern nach der üblichen Arbeitsweise von Kaufmann zu niedrige Jodzahlen und außerdem Abhängigkeit der ermittelten Werte von der Einwirkungsdauer des Brom-Reagenses gefunden wurden, war zu vermuten, daß Isomere mit einer estergruppennahen Doppelbindung vorlagen (dies bestätigte sich dann auch durch den Nachweis der Δ3-Verbindungen). Daraufhin wurde die Jodzahl-Bestimmung nach Kaufmann im Sinne von Savary abgeändert:

10 ··· 15 mg Ester wurden in 3 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 10 ml einer 0,05n Lösung von Brom in mit Natriumbromid gesättigtem Methanol versetzt. Nach zwei Tagen Stehen im Dunkeln wurden 2 ml 10-proz. Kaliumjodidlösung zugefügt und das ausgeschiedene Jod mit 0,05n Natriumthiosulfatlösung titriert. Zwei Blindansätze liefen in gleicher Weise mit.

Berechnung: $$JZ = 0{,}6345 \cdot f \cdot \frac{b-a}{E}$$

E = Substanzeinwaage in g; a = ml Thiosulfat-Verbrauch für die Probelösung; b = desgl. für den Blindansatz; f = Faktor der Thiosulfatlösung.

XII. Bestimmung der Hydroxylzahl nach Siggia

Einzeln stehende OH-Gruppen bestimmt man meistens durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid in Pyridin und Rücktitrieren des überschüssigen Anhydrids (97, 98). Zwar gibt diese Methode auch mit α-glykolischen Verbindungen wie 9.10-Dihydroxy-stearinsäure brauchbare Werte, doch ist hier das Verfahren von Siggia (99) einfacher und zuverlässiger. Es benutzt die Glykolspaltung mit Perjodsäure; das unverbrauchte Reagens wird jodometrisch bestimmt.

In einem Jodzahl-Kolben wird eine gemäß untenstehender Tabelle zu wählende Menge Hydroxy-Verbindung in 20 ml Eisessig gelöst. Nach Zugabe von 5 ml einer Lösung von ca. 1 g Perjodsäure in 100 ml Wasser wird eine halbe Stunde unter öfterem Umschwenken reagieren gelassen. Dann werden

Erwartete Hydroxylzahl	Einwaage g	Erwartete Hydroxylzahl	Einwaage g
300 ··· 400	0,05	600 ··· 700	0,02
400 ··· 500	0,04	700 ··· 850	0,015
500 ··· 600	0,03	850 ··· 1000	0,01

1 ml 10-proz. Kaliumjodidlösung zugesetzt und das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert. Außerdem wird in der gleichen Weise ein Blindwert ermittelt.

$$\text{Berechnung:} \qquad OHZ = 5{,}6104 \cdot f \cdot \frac{b-a}{E}$$

E = Substanzeinwaage in g; a = ml Thiosulfat-Verbrauch für die Probelösung; b = desgl. für den Blindansatz; f = Faktor der Thiosulfatlösung.

Beispiele:

Substanz		Hydroxylzahl		
		theor.	gef. n. A	gef. n. B
erythro-DHS	(Fp 130 °C)	354,6	353,6	354,6
threo-DHS	(Fp 94 °C)	354,6	354,2	354,8
erythro-DHS-methylester	(Fp 103 °C)	339,5	340,2	340,0
threo-DHS-methylester	(Fp 70 °C)	339,5	343,3	340,5
α-THS	(Fp 164 °C)	644,0	515,0	641,7
β-THS	(Fp 175 °C)	644,0	496,3	645,6
β-THS-methylester	(Fp 157 °C)	619,1		616,5

A = Acetylierungs-Methode B = Perjodsäure-Methode
DHS = 9.10-Dihydroxy-stearinsäure
THS = 9.10.12.13-Tetrahydroxy-stearinsäure

XIII. Verteilung ungesättigter Fettsäureester zwischen einem Kohlenwasserstoff und wäßrigem Methanol

1. Hexadecen-(9)-säure-methylester

Isooktan und 95-proz. wäßriges Methanol wurden miteinander bei 21 °C äquilibriert. Dann wurden 140,8 mg Hexadecen-(9)-säure-methylester zwischen je 20 ml beider Phasen verteilt (30 min umschütteln, dann 1 h absitzen lassen). Danach wurden je 5 ml esterhaltiger und reiner Isooktanphase – diese als Blindansatz – mit 20 ml Methanol und 10 ml 0,05 n Bromlösung nach Kaufmann versetzt und nach 30 min das unverbrauchte Brom jodometrisch bestimmt. Ebenso wurde mit je 5 ml esterhaltiger und reiner Methanolphase verfahren. Aus den für den gelösten Ester jeweils verbrauchten Äquivalenten Brom folgte, daß in der Isooktanphase 124,4 mg, in der Methanolphase 16,2 mg Ester enthalten waren. Hieraus ergab sich der Verteilungskoeffizient

$$\frac{C\ (\text{Isooktan})}{C\ (\text{Methanol})} = 7{,}7 \quad (21\,^{\circ}C)\,.$$

2. α-Linolensäure-methylester

In entsprechender Weise wurden folgende Verteilungskoeffizienten für α-Linolensäure-methylester bestimmt:

$$VK = \frac{C \text{ (unpolare Phase)}}{C \text{ (polare Phase)}}$$

Polare Phase	Unpolare Phase	
	Petroläther (Kp 30-50°)	n-Heptan
95-proz. Methanol	3,3	8,2
85-proz. Methanol	10,7	18,7

XIV. Über die Trennung von Mono- und Dicarbonsäureestern durch Gegenstromverteilung

Die folgende Untersuchung sollte zeigen, ob und in welchen Grenzen Monocarbonsäure-methylester und Dicarbonsäure-dimethylester durch Gegenstromverteilung getrennt werden können. Die Verteilungskoeffizienten wurden bei 22 °C ermittelt, und zwar durch Verteilen des jeweiligen Esters und Wägen des Verdampfungsrückstandes jeder Phase; sie sind hier in der Form

$$VK = \frac{C \text{ (unpolare Phase)}}{C \text{ (polare Phase)}}$$ angegeben.

Phasenpaar	M 10	M 11/F	M 12	M 14	D 6	D 9	D 13
Pentan/95-proz. Methanol	2,3	2,3	2,5	4,5	0,2	0,4	
" /90- " "	6,1	3,4	8,0	12,3	0,2	0,4	
" /85- " "	7,4	5,7	13,6	14,1	0,2	0,6	
" /80- " "	8,1	7,4	20,4	21,6	0,2	0,8	5,7
Heptan/80-proz. Methanol			>100	>100			7,5

M 11/F = Hendecen-(10)-säure-methylester; die übrigen Kurzbezeichnungen siehe S. 24 Fußnote.

MATHEMATISCHER ANHANG

Ableitung einer Gleichung zum Errechnen der für die Addukt-Trennung cis-trans-isomerer ungesättigter Ester einzusetzenden Quecksilber(II)-acetat - Menge

Es bedeute:

a = Mole cis-Ester zur Zeit 0
b = " trans-Ester " " 0

x = Mole zum Addukt umgesetzten cis-Esters zur Zeit t
y = " " " " trans-Esters " " t

$a-x$ = Mole unumgesetzten cis-Esters zur Zeit t
$b-y$ = " " trans-Esters " " t

c_1 = molare Konz. des unumgesetzten cis-Esters zur Zeit t
c_2 = " " " " trans-Esters " " t

$c_{1(0)}$ = " " " " cis-Esters " " 0
$c_{2(0)}$ = " " " " trans-Esters " " 0

c_3 = " " " " Hg-acetats " " t

v = Volumen der Reaktionslösung

k_1 = } Reaktionsgeschwindigkeitskonstante { cis-Ester
k_2 = } der Hg-addukt-Bildung für den { trans-Ester

$K = k_1 : k_2$

Da man die Adduktbildung als eine irreversible Reaktion 2. Ordnung ansehen darf, so gilt

für den cis-Ester: $\frac{dc_1}{dt} = k_1 \cdot c_1 \cdot c_3$; für den trans-Ester: $\frac{dc_2}{dt} = k_2 \cdot c_2 \cdot c_3$.

Hieraus läßt sich nach bekannten Regeln ableiten:

$$\frac{dc_1}{dc_2} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{c_1}{c_2} = K \cdot \frac{c_1}{c_2} \qquad \frac{dc_1}{c_1} = K \cdot \frac{dc_2}{c_2}$$

$$\int_{c_{1(0)}}^{c_1} \frac{dc_1}{c_1} = K \cdot \int_{c_{2(0)}}^{c_2} \frac{dc_2}{c_2} \qquad \left| \ln c_1 \right|_{c_{1(0)}}^{c_1} = K \cdot \left| \ln c_2 \right|_{c_{2(0)}}^{c_2}$$

$$\ln \frac{c_1}{c_{1(0)}} = K \cdot \ln \frac{c_2}{c_{2(0)}} \qquad \frac{c_1}{c_{1(0)}} = \left(\frac{c_2}{c_{2(0)}} \right)^K$$

Hieraus folgt, da $c_{1(0)} = \frac{a}{v}$, $c_1 = \frac{a-x}{v}$, $c_{2(0)} = \frac{b}{v}$, $c_2 = \frac{b-y}{v}$,

unter Vertauschen der äußeren Glieder: $\frac{b^K}{a} = \frac{(b-y)^K}{a-x}$ (1)

Nun werde eine Größe A — das Anreicherungsverhältnis $\frac{\text{trans-Ester}}{\text{cis-Ester}}$ — eingeführt: $A = \frac{b-y}{a-x}$. Mit ihrer Hilfe wird aus der Gleichung (1) je ein Ausdruck für x und y gefunden:

$$b-y = A(a-x) \qquad a-x = \frac{b-y}{A}$$

$$\frac{b^K}{a} = A^K (a-x)^{K-1} \qquad \frac{b^K}{a} = A(b-y)^{K-1}$$

$$(a-x)^{K-1} = \frac{1}{a} \cdot \left(\frac{b}{A} \right)^K \qquad (b-y)^{K-1} = b^K \cdot \frac{1}{a \cdot A}$$

$$a-x = \sqrt[K-1]{\frac{1}{a} \cdot \left(\frac{b}{A} \right)^K} \qquad b-y = \sqrt[K-1]{b^K \cdot \frac{1}{a \cdot A}}$$

$$x = a - \sqrt[K-1]{\frac{1}{a} \cdot \left(\frac{b}{A} \right)^K} \qquad y = b - \sqrt[K-1]{b^K \cdot \frac{1}{a \cdot A}}$$

$$x = a - \frac{b}{A} \sqrt[K-1]{\frac{b}{a \cdot A}} \quad (2) \qquad y = b - b \sqrt[K-1]{\frac{b}{a \cdot A}} \quad (3)$$

x und y sind nach Definition die molaren Mengen der zu den Addukten umgesetzten cis- und trans-Ester, somit aber auch die molaren Mengen des in den Addukten gebundenen Quecksilber(II)-acetats. Daher ergibt sich die Quecksilber(II)-acetat-Menge n (in Mol), die erforderlich ist, um die gewünschte Anreicherung A zu erzielen, nach:

$$n = x + y = a + b - b \left(1 + \frac{1}{A} \right) \sqrt[K-1]{\frac{b}{a \cdot A}}$$

$$= a + b \cdot \left(1 - \frac{A+1}{A} \sqrt[K-1]{\frac{b}{a \cdot A}} \right) .$$

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Untersuchung zielte auf Erkenntnisse über die Regeln, nach denen die Doppelbindungen in ungesättigten Säuren von Pflanzenfetten angeordnet sind.

Der Plan der Arbeit sah vor, ein Säuregemisch aus einem Naturfett – es wurde als Beispiel Rüböl gewählt – zunächst destillativ nach der Kohlenstoffzahl der Komponenten, darauf die Fraktionen nach den Sättigungsgraden zu trennen und schließlich die in beiden Hinsichten einheitlichen Präparate oxydativ zu spalten, um die Lagen der Doppelbindungen zu ermitteln. Dieser übliche Weg konnte nur dann über das bisher Bekannte hinausführen, wenn die vollkommensten Methoden – namentlich für die Trennung nach dem Sättigungsgrad und für die oxydative Spaltung – angewandt wurden. Deshalb ist der erste Abschnitt dieser Arbeit eine kritische Studie über die Güte der Verfahren, die im Schrifttum für die letztgenannten beiden Zwecke empfohlen sind. Zum Zerlegen der Gemische nach der Zahl der Doppelbindungen erwies sich die Quecksilberacetat-Methode nach Andreas als am besten geeignet, und unter den Oxydationsmitteln gab nur das Perjodat-Permanganat-Reagens nach v. Rudloff eindeutige Spaltprodukte mit quantitativer Ausbeute.

Um die Regeln für die Stellung der Doppelbindungen zu erkennen, war es erforderlich, viele Glieder jeder homologen Reihe zu isolieren. Dies führte zwangsläufig zur Spurensuche, denn im statischen biologischen Gleichgewicht natürlicher Fettsäuren pflegt ein Glied reichlich aufzutreten, andere spärlich und manche nur in verschwindend geringem Anteil; zum geschlossenen Bild braucht man sie aber alle. So haben hier in etlichen Fällen Verbindungen, die nur in Konzentrationen um 10^{-6} und darunter vorlagen, zur Erkenntnis mit beigetragen.

In dieser Arbeit wurden die Säuren bis zur Kettenlänge C_{17} hinauf untersucht. Die hauptsächlichen Ergebnisse, die durch die Feststellungen von Fintelmann für die Glieder C_{20} und C_{22} ergänzt werden, seien im folgenden zusammengefaßt.

1. Sämtliche ungesättigten Rüböl-Fettsäuren der Kettenlängen $C_8 \cdots C_{17}$ – also einschließlich aller ungeradzahligen – und C_{20}, C_{22} sind Gemische von Isomeren, die sich durch die Lage der Doppelbindungen voneinander unterscheiden.

2. Im Rüböl liegen zwei Hauptreihen einfach-ungesättigter Fettsäuren vor. Die eine weist die Doppelbindung in der $\Delta 9$-Stellung auf; sie beginnt mit C_{10}, hat ihren Schwerpunkt bei C_{18} und tritt bei den höheren Glie-

dern anteilmäßig rasch zurück. Die andere Reihe ist durch die $\Delta(\omega-9)$ - Stellung gekennzeichnet; sie fängt bei C_{12} an, überschneidet bei C_{18} die erste Reihe und herrscht bei den höheren Gliedern stark vor.

3. Im Rüböl sind – entgegen der herkömmlichen Auffassung – auch einfach-ungesättigte Säuren von geringerer Kohlenstoffzahl als C_{10} vorhanden, allerdings nur in kleinen Anteilen. Sie bilden zwei homologe Reihen, von denen die eine die $\Delta 3$-, die andere die $\Delta(\omega-1)$ - Stellung der Doppelbindung zeigt. Beide Reihen setzen sich auch noch einige Schritte zu den nächsthöheren Gliedern hin fort.

4. Außer den Vertretern der unter 2. und 3. beschriebenen Reihen kommen in geringer Menge noch einige einfach-ungesättigte Säuren vor, die durch normale paarige Kettenverlängerung aus Gliedern der Reihen entstanden gedacht werden können.

5. Die biologische Bildung aller gefundenen einfach-ungesättigten Fettsäuren – insgesamt 34, einschließlich der bekannten höheren Glieder – läßt sich mit wenigen, gut fundierten Annahmen verstehen, und zwar überwiegend mit der Kettenverlängerung durch aktivierte Essigsäure und mit der Dehydrierung in $\Delta 9$-Stellung; zusätzlich muß man nur noch einen Mechanismus folgern, der zu $\Delta 3$-Verbindungen führt.

6. Auch alle zweifach- und dreifach - ungesättigten Säuren sind Isomeren-Gemische. Die erste – d.h. die der Carboxylgruppe nächste – Doppelbindung ist nach den unter 2. aufgeführten Regeln angeordnet; die anderen folgen, durch jeweils eine Methylengruppe von der vorherigen Doppelbindung getrennt. Nach den Mengenverhältnissen der Isomeren zu urteilen, verläuft die weitere Dehydrierung der einfach - ungesättigten Säuren zu den Polyenen anscheinend um so leichter, je näher die erste Doppelbindung der Carboxylgruppe steht.

7. Beim Isolieren der ungesättigten Fettsäuren fielen außerdem zahlreiche gesättigte an, nämlich die geschlossene Reihe der normalen Carbonsäuren von C_6 bis C_{23} mit allen ungeradzahligen; weiterhin wurden einige verzweigte Säuren isoliert.

8. Insgesamt wurden in dieser Arbeit 44 Fettsäuren aus Rüböl isoliert – die ungesättigten freilich jeweils nur als Gemische von Stellungsisomeren – und identifiziert. Darüber hinaus konnten noch sieben gesättigte Isosäuren gas-chromatographisch festgestellt werden.

Zusammen mit den von Fintelmann aufgeklärten höheren Komponenten und einigen Säuren, die schon früher von anderen Forschern nachgewiesen wurden, sind jetzt über achtzig Säuren des Rüböls bekannt. Sicher sind dies noch nicht alle vorhandenen.

SCHRIFTTUMSVERZEICHNIS

1. W. Roth — Diplomarbeit Hamburg 1956
2. E. Chr. Fintelmann — Dissertation Hannover 1959
3. E. Jantzen, H. Andreas — a) Chem. Ber. 92, 1427 (1959) b) Chem. Ber. 94, 628 (1961)
4. H. Andreas — a) Diplomarbeit Hamburg 1957 b) Dissertation Hamburg 1959
5. K. Morgenstern — Dissertation Hamburg 1961
6. E. v. Rudloff — a) J. Amer. Oil Chemists' Soc. 33, 126 (1956) b) Canad. J. Chem. 34, 1413 (1956)
7. B. Kuchenbuch — Diplomarbeit Hamburg 1959
8. E. H. Ahrens jr., L. C. Craig — J. biol. Chemistry 195, 299 (1952)
9. E. Klenk, F. Lindlar — Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 299, 74 (1955); 301, 156 (1955)
10. E. Jantzen, O. Wieckhorst — Chemie – Ing. – Techn. 26, 392 (1954)
11. G. Klippel — Dissertation Hamburg 1958
12. K. Morgenstern — Diplomarbeit Hamburg 1959
13. H. Schlenk, R. T. Holman — Science [New York] 112, 19 (1950)
14. H. A. Newey, E. C. Shokal, A. C. Mueller, Th. F. Bradley, L. C. Fetterly — Ind. Engng. Chem. 42, 2538 (1950)
15. W. Schlenk jr. — Angew. Chem. 62, 299 (1950)
16. A. M. Abu-Nasr, W. M. Potts, R. T. Holman — J. Amer. Oil Chemists' Soc. 31, 16 (1954)
17. H. Schäpe — Dissertation Hamburg 1954
18. P. Savary, P. Desnuelle — Bull. Soc. chim. France [5] 20, 939 (1953)
19. S. Bergström, K. Pääbo — Acta chem. Scand. 8, 1486 (1954)
20. O. Wechmann — Diplomarbeit Hamburg 1952
21. D. R. Howton — Science [Washington] 121, 704 (1955)
22. R. O. Simmons, F. W. Quackenbush — J. Amer. Oil Chemists' Soc. 30, 614 (1953)
23. W. F. Huber — J. Amer. chem. Soc. 73, 2730 (1951)
24. V. Veselý, L. K. Chudožilov — Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 2, 95 (1930)
25. P. Baudart — C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 217, 399 (1943)
26. C. R. Noller, R. A. Bannerot — J. Amer. chem. Soc. 56, 1563 (1934)
27. E. Biilmann — Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 2571 (1902)
28. G. F. Wright — J. Amer. chem. Soc. 57, 1993 (1935)
29. W. H. Brown, G. F. Wright — J. Amer. chem. Soc. 62, 1991 (1940)

30.	M. H. Thomas, F. E. W. Wetmore	J. Amer. chem. Soc. 63, 136 (1941)
31.	A. Saytzeff	J. prakt. Chem. [2] 33, 300 (1886)
32.	K. Hazura et al.	Mh. Chem. 8; 9 (1887; 1888)
33.	A. Rollett	Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 62, 422 (1909)
34.	A. Lapworth, E. N. Mottram	J. chem. Soc. [London] 127, 1628 (1925)
35.	D. Atherton, T. P. Hilditch	J. chem. Soc. [London] 145, 204 (1943)
36.	N. Prileschajew	Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4811 (1909)
37.	D. Swern	Organic Reactions VII, 378 (1953) (John Wiley & Sons Inc., New York)
38.	D. Swern, G. Billen Dickel	J. Amer. chem. Soc. 76, 1957 (1954)
39.	A. F. McKay, N. Levitin, R. N. Jones	J. Amer. chem. Soc. 76, 2383 (1954)
40.	W. D. Emmons, A. S. Pagano, J. P. Freeman	J. Amer. chem. Soc. 76, 3472 (1954)
41.	G. Braun	Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 431
42.	D. Swern, T. W. Findley, J. T. Scanlan	J. Amer. chem. Soc. 66, 1925 (1944)
43.	K. H. Bauer, O. Bähr	J. prakt. Chem. [2] 122, 201 (1929)
44.	G. W. Pigulewski, A. J. Wassiljew	J. allg. Chem. USSR 1 (63), 235 (1931)
45.	P. Haverkamp-Begemann, J. G. Keppler, M. A. Boekenoogen	Recueil Trav. chim. Pays-Bas 69, 439 (1950)
46.	P. Kirjakka, M. Nieminen	Suomen Kemistilehti 28 B, 9 (1955)
47.	E. F. Armstrong, T. P. Hilditch	J. Soc. chem. Ind. 44, 43 T (1925)
48.	M. N. Baliga, T. P. Hilditch	J. chem. Soc. [London] 1949 S 1, 91
49.	J. G. Keppler	Recueil Trav. chim. Pays-Bas 76, 49 (1957)
50.	A. Rieche, R. Meister, H. Sauthoff	Liebigs Ann. Chem. 553, 187 (1942)
51.	M. Stoll, A. Rouvé	Helv. chim. Acta 27, 950 (1944)
52.	F. Asinger	Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 656 (1942)
53.	K. Ziegler, W. Hechelhammer, H. D. Wagner, H. Wilms	Liebigs Ann. Chem. 567, 99 (1950)
54.	H. Wilms	Liebigs Ann. Chem. 567, 96 (1950)
55.	E. Klenk, W. Bongard	Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 290, 181 (1952)
56.	R. Hüttel	Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1825 (1941)
57.	C. F. Huebner, S. R. Ames, E. C. Bubl	J. Amer. chem. Soc. 68, 1621 (1946)
58.	J. Pinnow	Z. Unters. Nahr. Genußm. 44, 206 (1922)
59.	Th. Sabalitschka	Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1386 (1920)
60.	D. Scharf	Diplomarbeit Hamburg 1958
61.	D. H. S. Horn, J. R. Nunn, D. E. A. Rivett	J. South African chem. Inst. 7, 22 (1954)
62.	E. Klenk, W. Bongard	Congr. intern. biochim., Résumés communs., 2e Congr., Paris 1952 S. 160
63.	H. A. Boekenoogen	Fette u. Seifen 46, 717 (1939)
64.	S. P. Ligthelm, D. H. S. Horn, H. M. Schwartz, M. M. v. Holdt	J. Sci. Food Agric. 5, 281 (1954)

65. J. V. Heyes, F. B. Shorland — Biochem. J. 49, 503 (1951)
66. J. Cason, M. J. Kalm — J. org. Chemistry 19, 1947 (1954)
67. G. Klippel — Dissertation Hamburg 1958
68. G. Weitzel, A. Fretzdorf, J. Wojahn — Naturwissenschaften 37, 68 (1950)
69. J. Cason, W. R. Winans — J. org. Chemistry 15, 139 (1950)
70. A. Weitkamp — J. Amer. chem. Soc. 67, 447 (1945)
71. R. P. Hansen, F. B. Shorland, N. J. Cooke — Biochem. J. 57, 297 (1954)
72. P. Savary — Bull. Soc. chim. France [5] 17, 624 (1950)
73. J. M. Rountree, J. C. Smith — Chem. and Ind. 1955, 190
74. T. P. Hilditch — The chemical Constitution of the natural Fats (London 1947)
75. W. Richau — Dissertation Hamburg 1953
76. R. Hofmann — Diplomarbeit Hamburg 1961
77. F. Lynen — Angew. Chem. 67, 463 (1955)
78. P. K. Stumpf, G. A. Barber — Plant Physiol. 31, 304 (1956)
79. P. K. Stumpf, G. A. Barber — J. biol. Chemistry 227, 407 (1957)
80. K. Lang — Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 261, 240 (1939)
81. K. Lang, F. Adickes — Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 262, 123 (1939)
82. D. K. Bloomfield, K Bloch — J. biol. Chemistry 235, 337 (1960)
83. E. Jantzen, H. Witgert — Fette u. Seifen 46, 563 (1939)
84. R. O. Martin, P. K. Stumpf — J. biol. Chemistry 234, 2548 (1959)
85. M. K. Singh — Dissertation Hamburg 1961
86. B. Jäger — Diplomarbeit Hamburg 1961
87. F. Bellinger, H. B. Friedman, W. H. Bauer, J. W. Eastes, W. C. Bull — Ind. Engng. Chem. 38, 310 (1946)
88. J. Ross, A. I. Gebhart, J. F. Gerecht — J. Amer. chem. Soc. 67, 1275 (1945)
89. W. Voss, E. Blanke — Liebigs Ann. Chem. 485, 272 (1931)
90. S. P. Ligthelm, E. v. Rudloff, D. A. Sutton — J. chem. Soc. [London] 1950, 3187
91. Ch. D. Hurd, W. H. Saunders jr. — J. Amer. chem. Soc. 74, 5324 (1952)
92. A. Seher — Fette u. Seifen 58, 401 (1956)
93. H. Kalbe — Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 297, 19 (1954)
94. V. Moyle, E. Baldwin, R. Scarisbrick — Biochem. J. 43, 308 (1948)
95. A. Eckert, O. Halla — Mh. Chem. 34, 1815 (1913)
96. G. Ponzio, C. Gastaldi — Gazz. chim. ital. 42 II, 92 (1912)
97. C. L. Ogg, W. L. Porter, C. O. Willits — Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 17, 394 (1945)
98. Fr. Bandte — Diplomarbeit Hamburg 1957
99. S. Siggia — Quantitative Organic Analysis via Functional Groups (New York 1949)

L E B E N S L A U F

Am 10. Februar 1921 wurde ich als Sohn des Fabrikanten und Export-Kaufmanns Walter Roth und seiner Ehefrau Elsbeth, geb. Wegener, in Berlin geboren.

Nach vierjähriger Grundschulzeit besuchte ich das Askanische Gymnasium in Berlin-Tempelhof und bestand 1939 das Abitur. Anschließend genügte ich meiner Reichsarbeitsdienstpflicht.

Im September 1939 begann ich das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg. Nach zwei Trimestern kam ich zum Kriegseinsatz in die Bayerischen Stickstoffwerke, Werk Piesteritz, und arbeitete in mehreren Versuchsanlagen. Zur Fortsetzung des Studiums bot mir die Werksleitung ein Stipendium an, das ich infolge meiner Einberufung zur Wehrmacht jedoch nicht nutzen konnte.

Bis zum Juli 1944 stand ich in der Luftwaffe (Nachtjagd) an der Westfront, dann im Heer (Panzergrenadiere) an der Ostfront. Am 24. April 1945 verlor ich in den Kämpfen vor Berlin mein linkes Augenlicht.

Nach der Entlassung aus der Kriegsgefangenschaft nahm ich das Chemiestudium an der Universität Hamburg auf und bestand hier am 12. Februar 1957 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung mit „gut". Die Diplomarbeit hatte das Thema „Das Vorkommen von n-Pentadekansäure und 14-Methylpentadekansäure im Rüböl" und wurde wie auch die vorliegende Dissertation unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Ernst Jantzen ausgeführt.

Meine akademischen Lehrer waren: Arndt, Drescher-Kaden, Endres, Fleischmann, Geiger, Harteck, Heyns, Jantzen, Knappwost, Krabbe, Lietz, Remy, Schimank, Schleede, Schlubach, Seegers, Steubing, Timpe, Volmer, Westphal, Wicke.